



1PW

Practitioner's Docket No. U 015043-1

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: TOSHIYUKI MIYABAYASHI

Serial No.: 10/782,747

Group No.: N/A

Filed: FEBRUARY 19, 2004

Examiner: N/A

For: PROCESS FOR PREPARING MICROENCAPSULATED PIGMENT, MICROENCAPSULATED PIGMENT, AQUEOUS DISPERSION, AND INK FOR INK JET RECORDING

Commissioner for Patents

P. O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPIES

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: JAPAN

Application Number: 2003-044642

Filing Date: FEBRUARY 21, 2003

Country: JAPAN

Application Number: 2003-307852

Filing Date: AUGUST 29, 2003

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).

CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. 1.8a)

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Date: September 24, 2004

CLIFFORD E. MASS
(type or print name of person mailing paper)

Signature of person mailing paper

(Transmittal of Certified Copies—page 1 of 2) 5-5

Country: JAPAN
Application Number: 2004-043396
Filing Date: FEBRUARY 19, 2004



Reg. No.: 30,086

Tel. No.: (212)708-1890

Customer No.: 00140



SIGNATURE OF PRACTITIONER

CLIFFORD J. MASS

(type or print name of practitioner)

P.O. Address

c/o Ladas & Parry LLP
26 West 61st Street
New York, N.Y. 10023

NOTE: "The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63." 37 C.F.R. 1.55(a).

10,782,747

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 0 7 8 5 2
Application Number:

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 0 7 8 5 2]

出 願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

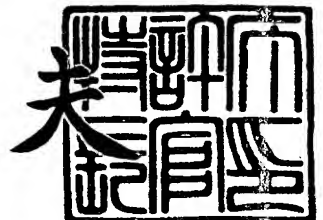
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年 6 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 2 3 0 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 J0101023
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D 11/00
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
 【氏名】 宮林 利行
【特許出願人】
 【識別番号】 000002369
 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099195
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宮越 典明
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 030889
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9900310

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

顔料粒子が分散された水性分散液中に (c) アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーを添加して、重合反応させることにより形成した、マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を含有し、該マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を精製処理してなるインクジェット記録用インクであって、該精製処理後の未反応の (c) の濃度が、水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm 以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 2】

前記顔料粒子が分散された水性分散液中に、さらに (b) 疎水性モノマーを添加して、重合反応させた請求項 1 に記載のインクジェット記録用インクであって、前記精製処理後の未反応の (b) 及び (c) の濃度の合計が、水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm 以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 3】

前記顔料微粒子が親水性基を表面に有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 4】

アニオン性基を表面に有する顔料粒子が分散された水性分散液中に、(a) カチオン性重合性界面活性剤と、(c) アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとを添加して、重合反応させることにより形成した、マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を含有し、該マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を精製処理してなるインクジェット記録用インクであって、

該精製処理後の未反応の (a) 及び (c) の濃度の合計が、水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm 以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 5】

前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子が分散された水性分散液中に、さらに (b) 疎水性モノマーを添加して、重合反応させた請求項 4 に記載のインクジェット記録用インクであって、前記精製処理後の未反応の (a)、(b) 及び (c) の濃度の合計が、水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm 以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 6】

前記精製処理前の未反応の (a)、(b) 及び (c) の濃度が、添加量に対してそれぞれ 5～40 重量%であることを特徴とする請求項 5 に記載のインクジェット記録用インク。

【書類名】明細書**【発明の名称】** インクジェット記録用インク**【技術分野】****【0001】**

本発明は、マイクロカプセル化顔料を含有するインクジェット記録用インクに関する。

【背景技術】**【0002】**

インクジェット記録方法は、微細なノズルヘッドからインク液滴を吐出して、文字や図形を紙などの記録媒体の表面に記録する方法である。インクジェット記録方法としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインク液滴を断続的に吐出して記録媒体表面に文字や記号を記録する方法や、あるいはノズルヘッドの吐出部分に近い一部でインク液の一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張でインク液滴を断続的に吐出して、記録媒体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

【0003】

インクジェット記録用インクとして、最近では、顔料を水中に分散させた水系顔料インクが提供されている。これは、顔料を用いたインクの方が、水溶性染料を用いたインクに比べて、耐水性や耐光性に優れるという特徴を有するからである。このような水系顔料インクにおいては、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を水性分散媒中に分散させることが一般的に行われている。

例えば、特許文献1には、アセチレングリコール系浸透剤を使用した顔料インクにおいて、顔料粒子の分散剤としてポリマー分散剤を、水性媒体として水、不揮発性有機溶剤、低級アルコールを使用することでその分散安定性を確保する検討が行われている。しかし、このように顔料粒子の分散に分散剤を用いると、インク調製時の要素が多くなり、粘度などのインク物性を所望に設定するのが困難であった。また、この顔料インクにおいても、印字濃度を確保しにくいという課題については未解決である。

さらに、これらの水系顔料インクにおいては、分散剤が顔料粒子表面に単に吸着しているだけであり、インク液がノズルヘッドの細いノズルを通過して吐出される際に強い剪断力が加わるので、顔料粒子表面に吸着していた分散剤が離脱して分散性が劣化し、吐出が不安定となる傾向が認められることがある。また、前記の水系顔料インクを長期間保存した場合にも分散性が不安定となる傾向が認められることがある。

【0004】

顔料粒子を水中に分散させる他の手法として、顔料粒子の表面にスルホン酸基を導入する技術も提案されている。例えば、特許文献2には、活性プロトンをもたない溶剤中に分散させた有機顔料をスルホン化剤で処理して得られるスルホン化表面処理有機顔料を含む顔料インクが記載されている（従来例1）。従来例1によれば、前記顔料インクは、分散安定性に優れ、また、記録ヘッドのノズルからの吐出安定性（記録ヘッドから一定方向に安定して吐出される特性）が良好であるとされている。

また、特許文献3には、スルホン酸基を導入した有機顔料塊状体を1価金属イオンで処理することにより、表面を正帯電させる有機顔料塊状体を調製することが記載されており、更に、その表面正帯電有機顔料塊状体から調製された顔料微粒子、分散剤、及び水を含み、貯蔵安定性（分散安定性）に優れた水系インク組成物が記載されている（従来例2）。

【0005】

しかしながら、上記従来例1および従来例2の表面処理顔料粒子を着色剤として用いたインクは、これまでの顔料系インクジェット記録用インクと比較して、分散安定性および吐出安定性には優れるものの、普通紙やインクジェット用記録媒体（インクジェット記録用インクを受容するためのインク受容層が表面に設けられた記録媒体）等の記録媒体に印刷して得られる記録物の耐擦性は依然不十分なものであった。これは、記録媒体に対する前記表面処理顔料粒子の定着性が良好でないことによるものと考えられる。

【0006】

一方、顔料系インクジェットインクに含まれる顔料の記録媒体に対する定着性を向上させる目的で、着色剤粒子がポリマーで被覆されたマイクロカプセル化顔料を使用する技術が知られている。

特許文献4、5には顔料微粒子をカプセル化したものが、特許文献6～9には顔料粒子の表面に、ポリマーをグラフト重合したものが提案されている。特許文献10では、両親媒性グラフトポリマーを用いて疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法が提案されているが、マイクロカプセル化にあたり、予め重合したポリマーを用いるとカプセル化後の粒子径が大きくなりすぎるという問題があった。

上記の提案のほかに、特許文献11～19には転相乳化法によって室温で皮膜形成性を有する樹脂を被覆した顔料を用いたインクが、特許文献20～30には酸析法によってアニオン性基含有有機高分子化合物で被覆した顔料を用いたインクが提案されている。

【0007】

さらに、特許文献31～35には、転相乳化法によってポリマー微粒子に色材を含浸させてなるポリマーエマルジョンを用いたインクが提案されている（従来例3）。しかしながら、転相乳化法や酸析法によって得られた着色剤においても、インクに使用される浸透剤等の有機溶媒の種類によっては、顔料粒子に吸着されたポリマーの脱離が起きインク中に溶解することもあり、インクの分散安定性や吐出安定性、画像品質等が十分でない場合もあった。従来例3のインクにおいては、顔料粒子に吸着されたポリマーの脱離が少なからず起きるため、分散安定性の点からインク中の顔料含有量が制限されてしまう。

【0008】

また、特許文献36では、顔料粒子に重合性界面活性剤と水性溶媒とを添加して、顔料粒子のエマルジョンを作製し、重合性界面活性剤を重合させて、顔料粒子をマイクロカプセル化する技術が知られている（従来例4）。しかしながら、この場合も、インクの分散安定性や吐出安定性、画像品質等が依然として不十分であり、特に分散安定性の点からインク中の顔料含有量が制限されてしまう。

【0009】

以上により、従来例3及び従来例4で挙げたマイクロカプセル化顔料を着色剤として含有するインクを使用すると、得られた記録画像の印字濃度が低くなることもあり、特に記録媒体として普通紙を使用した場合には、画像に滲みが発生しやすく、高い発色性が得られにくいという問題があった。また、記録媒体として光沢紙を用いた場合も、高い光沢性が得られにくいという問題があった。

【0010】

- 【特許文献1】特開平3-157464号公報
- 【特許文献2】特開平10-110129号公報
- 【特許文献3】特開平11-49974号公報
- 【特許文献4】特公平7-94634号公報
- 【特許文献5】特開平8-59715号公報
- 【特許文献6】特開平5-339516号公報
- 【特許文献7】特開平8-302227号公報
- 【特許文献8】特開平8-302228号公報
- 【特許文献9】特開平8-81647号公報
- 【特許文献10】特開平5-320276号公報
- 【特許文献11】特開平08-218015号公報
- 【特許文献12】特開平08-295837号公報
- 【特許文献13】特開平09-3376号公報
- 【特許文献14】特開平08-183920号公報
- 【特許文献15】特開平10-46075号公報
- 【特許文献16】特開平10-292143号公報
- 【特許文献17】特開平11-80633号公報

- 【特許文献 18】特開平 11-349870 号公報
- 【特許文献 19】特開平 2000-7961 号公報
- 【特許文献 20】特開平 9-31360 号公報
- 【特許文献 21】特開平 9-217019 号公報
- 【特許文献 22】特開平 9-316353 号公報
- 【特許文献 23】特開平 9-104834 号公報
- 【特許文献 24】特開平 9-151342 号公報
- 【特許文献 25】特開平 10-140065 号公報
- 【特許文献 26】特開平 11-152424 号公報
- 【特許文献 27】特開平 11-166145 号公報
- 【特許文献 28】特開平 11-166145 号公報
- 【特許文献 29】特開平 11-199783 号公報
- 【特許文献 30】特開平 11-209672 号公報
- 【特許文献 31】特開平 9-286939 号公報
- 【特許文献 32】特開 2000-44852 号公報
- 【特許文献 33】特開 2000-53897 号公報
- 【特許文献 34】特開 2000-53898 号公報
- 【特許文献 35】特開 2000-53899 号公報
- 【特許文献 36】特開平 10-316909 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、得られる記録画像の印字濃度が高く、特に、記録媒体として普通紙を用いた場合には画像の滲みが出にくく、光沢紙を用いた場合には、光沢性に優れたインクジェット記録用インクを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の技術的構成は以下の通りである。

1. 顔料粒子が分散された水性分散液中に、(c) アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーを添加して、重合反応させることにより形成した、マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を含有し、該マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を精製処理してなるインクジェット記録用インクであって、該精製処理後の未反応の (c) の濃度が、水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm 以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【0013】

2. 前記顔料粒子が分散された水性分散液中に、さらに (b) 疎水性モノマーを添加して、重合反応させた上記 1 に記載のインクジェット記録用インクであって、前記精製処理後の未反応の (b) 及び (c) の濃度の合計が、水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm 以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

3. 前記顔料微粒子が親水性基を表面に有することを特徴とする上記 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用インク。

【0014】

4. アニオン性基を表面に有する顔料粒子が分散された水性分散液中に、(a) カチオン性重合性界面活性剤と、(c) アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとを添加して、重合反応させることにより形成した、マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を含有し、該マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を精製処理してなるインクジェット記録用インクであって、該精製処理後の未反応の (a) 及び (c) の濃度の合計が、水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm 以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【0015】

5. 前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子が分散された水性分散液中に、さらに (b) 疎水性モノマーを添加して、重合反応させた上記4に記載のインクジェット記録用インクであって、前記精製処理後の未反応の (a)、(b) 及び (c) の濃度の合計が、水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

6. 前記精製処理前の未反応の (a)、(b) 及び (c) の濃度が、添加量に対してそれぞれ5～40重量%であることを特徴とする上記5に記載のインクジェット記録用インク。

【発明の効果】

【0016】

本発明のインクジェット記録用インクは、精製処理を行って未反応の (c) の濃度を50000 ppm以下とすることにより、得られる記録画像の印字濃度が高く、特に、記録媒体として普通紙を用いた場合には画像の滲みが出にくく、光沢紙を用いた場合には、光沢性に優れたインクジェット記録用インクを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明に係るマイクロカプセル化顔料は、顔料粒子がポリマーで被覆されたものであり、顔料粒子が分散された水性分散液中に、(c) アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーを添加して、重合反応させることにより得られる。

このようなマイクロカプセル化顔料は、あらかじめ顔料粒子を水性溶媒に分散させて水性分散液を作製し、この水性分散液に、少なくとも (c) アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーを添加して乳化後、必要に応じて重合開始剤等を加えて乳化重合反応することにより、好適に製造することができる。所望のマイクロカプセル化顔料の形態に応じて、(c) の他に、(b) 疎水性モノマー等を添加して、(c) アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーと共重合させてもよい。ここで用いられる顔料粒子としては、表面処理によりその表面に親水性基が付与されたものであってもよい。

【0018】

特に、アニオン性基を表面に有する顔料粒子においては、この顔料粒子が分散された水性分散液中に、(a) カチオン性重合性界面活性剤と、(c) アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとを添加して、重合反応することにより本発明に係るマイクロカプセル化顔料を得ることができる。また、(a) 及び (c) の他に、(b) 疎水性モノマー等を添加して、(a) 及び (c) と共重合させてもよい。

ここで、アニオン性重合性界面活性剤とは、アニオン性基と疎水性基と重合性基を有する界面活性剤のことであり、カチオン性重合性界面活性剤とは、カチオン性基と疎水性基と重合性基を有する界面活性剤のことである。

【0019】

このようなマイクロカプセル化顔料は、アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、カチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤とアニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤と疎水性モノマーとから誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーにより被覆されている。

このマイクロカプセル化顔料を製造するには、前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液に、前記カチオン性重合性界面活性剤を加えて混合後、疎水性モノマー及びアニオン性重合性界面活性剤を加えて乳化させ、重合開始剤を加えて乳化重合する製造方法により、好適に製造できる。

【0020】

本発明に用いられる乳化重合法によれば、重合系内に、アニオン性基を表面に有する顔料粒子の表面のアニオン性基とカチオン性重合性界面活性剤のカチオン性基とがイオンの結合した後、最外殻にアニオン性重合性界面活性剤のアニオン性基が水相側に向いて配

向したミセル様（アドミセル）の構造が形成され、さらに重合反応によってポリマー相が形成される。このように、顔料粒子の周囲に存在する乳化重合前におけるモノマーが、重合系内に特定の配向状態を形成することによって極めて高精度で制御される。このことにより、本発明に係るマイクロカプセル化顔料は、

- (1) 分散安定性に優れる、
- (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
- (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
- (4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、
- (5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
- (6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、

の前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能である。なお、転相乳化法や酸析法等を使用するなどして、顔料に対して予め作製されたポリマーが被覆されたマイクロカプセル化顔料では、ポリマーが予め作製されていることによって顔料粒子に対する被覆状態が限定されるせいか、前記(1)～(6)の全てを満足するようなポリマーの顔料粒子に対する被覆状態が達成されていないものと考えられる。

【0021】

ここで、本発明に係るマイクロカプセル化顔料は、アスペクト比（長短度）が1.0～1.3であり、かつ、Z i n g g 指数は、1.0～1.3（より好ましくは1.0～1.2）であることが好ましい。これにより、前記(1)、(2)、(4)及び(6)の項目をより確実に満足できる。

ある粒子の短径をb、長径をl、厚みをt ($l \geq b \geq t > 0$)とした場合、アスペクト比（長短度）は l/b (≥ 1)、扁平度は b/t (≥ 1)であり、Z i n g g 指数＝長短度／扁平度＝ $(l \cdot t)/b^2$ である。すなわち、真球は、アスペクト比が1であり、かつ、Z i n g g 指数が1となる。

Z i n g g 指数が1.3より大きくなると、マイクロカプセル化顔料がより扁平形状となって等方性が低くなるせいか、特に、前記(1)、(2)、(4)及び(6)の項目に関して、十分な結果が得られない傾向となる。アスペクト比ならびにZ i n g g 指数を上記範囲内とする方法としては特に限定されないが、前記した乳化重合法によりポリマーで被覆されたマイクロカプセル化顔料は、この条件を容易に満たし得る。

【0022】

なお、酸析法や転相乳化法等の乳化重合法以外の方法によって作製されたマイクロカプセル化顔料では、アスペクト比ならびにZ i n g g 指数が上記範囲内になり難い。

マイクロカプセル化顔料が上記のアスペクト比ならびにZ i n g g 指数の範囲にあると、真球状となるが、これによって、インクの流動特性がニュートニアンとなりやすく、吐出安定性に優れたものとなる。また、真球状であることから、紙等の記録媒体に着弾した場合にカプセル化粒子が記録媒体上に高密度で配置され、印刷濃度や発色を高効率で発現することができる。また、真球状であることから、分散性や分散安定性にも優れる。

【0023】

以下、前記したマイクロカプセル化顔料の好適な製造方法において、水性分散液中で顔料粒子がとり得る分散状態を挙げながら、本発明に係るマイクロカプセル化顔料の実施形態を説明する。ただし、以下に挙げる顔料粒子の分散状態は推定を含むものである。

【0024】

〔第1実施形態〕

第1実施形態として、顔料粒子を分散させた水性分散液中に、アニオン性重合性界面活性剤を添加して乳化後、重合開始剤を添加して乳化重合させることにより形成したマイクロカプセル化顔料を示す。

図1は、顔料粒子21が、水を主成分とする溶媒（以下、水性溶媒ともいう）に分散するとともに、アニオン性基34と疎水性基32と重合性基33とを有するアニオン性重合性界面活性剤22とに対して、共存している状態を示す図である。ここで、顔料粒子21の表面40は疎

水領域となっている。アニオン性重合性界面活性剤22は、表面40と疎水性基32との相互作用により、疎水性基32が顔料粒子21に向くように吸着している。アニオン性重合性界面活性剤22のアニオン性基34は、水性溶媒の存在する方向、すなわち顔料粒子21から離れる方向に向いている。

【0025】

このような水性分散液に、例えば重合開始剤を添加してアニオン性重合性界面活性剤22の重合性基33を重合させることによって、図2に示すように、顔料粒子21がポリマー層41で被覆されたマイクロカプセル化顔料110が作製される。ここで、ポリマー層41の表面はアニオン性基34を有するので、マイクロカプセル化顔料110は水性溶媒に分散可能なものである。

アニオン性重合性界面活性剤22の他に、必要に応じて水性分散液にアニオン性重合性界面活性剤22と共重合可能なモノマーを存在させてもよい。この場合は、ポリマー層41は、アニオン性重合性界面活性剤22とモノマーとが共重合してなるコポリマー層となり得る。

【0026】

〔第2実施形態〕

第2実施形態として、アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、カチオン性重合性界面活性剤から誘導された繰り返し構造単位と、アニオン性重合性界面活性剤から誘導された繰り返し構造単位とを有するポリマーにより被覆されたマイクロカプセル化顔料を示す。

図3は、アニオン性基14を表面に有する顔料粒子1が、水を主成分とする溶媒（以下、水性溶媒ともいう）に分散するとともに、カチオン性基11と疎水性基12と重合性基13とを有するカチオン性重合性界面活性剤2と、アニオン性基14'と疎水性基12'と重合性基13'とを有するアニオン性重合性界面活性剤3とに対して、共存している状態を示す図である。カチオン性重合性界面活性剤2は、そのカチオン性基11が顔料粒子1のアニオン性基14に向くように配置され、イオン性の強い結合で吸着する。そして、このカチオン性重合性界面活性剤2の疎水性基12と重合性基13に対しては、疎水性相互作用によって、アニオン性重合性界面活性剤3の疎水性基12'と重合性基13'が向き、アニオン性重合性界面活性剤3のアニオン性基14'は水性溶媒の存在する方向、すなわち顔料粒子1から離れる方向に向いている。

【0027】

このような水性分散液に、例えば重合開始剤を添加してカチオン性重合性界面活性剤2の重合性基13ならびにアニオン性重合性界面活性剤3の重合性基13'を重合させることによって、図4に示すように、顔料粒子1がポリマー層60'で被覆されたマイクロカプセル化顔料100'が作製される。ここで、ポリマー層60'の表面はアニオン性基14'を有するので、マイクロカプセル化顔料100'は、水性溶媒に分散可能である。

アニオン性重合性界面活性剤3の代わりに、親水性基としてアニオン性基を有する親水性モノマーを使用する場合も同様にしてマイクロカプセル化顔料を作製することができる。重合の際、必要に応じて、水性分散液中に、カチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとに対して共重合可能なモノマーを存在させても良く、その場合は、ポリマー層が、カチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーと、モノマーとから共重合されるコポリマー層となり得る。

【0028】

また、第2実施形態において、顔料粒子とカチオン性重合性界面活性剤とアニオン性重合性界面活性剤とがとり得る別の分散状態を図5に示す。

図5は、アニオン性基14を表面に有する顔料粒子1が、水を主成分とする溶媒（以下、水性溶媒ともいう）に分散するとともに、カチオン性基11と疎水性基12と重合性基13とを有するカチオン性重合性界面活性剤2と、アニオン性基14'と疎水性基12'と重合性基13'とを有するアニオン性重合性界面活性剤3とに対して、共存している状態を示す図である。カチオン性重合性界面活性剤2は、そのカチオン性基11が顔料粒子1のアニオン性基14に向

くように配置され、イオン性の強い結合で吸着する。そして、このカチオン性重合性界面活性剤2の疎水性基12と重合性基13に対しては、疎水性相互作用によって、アニオン性重合性界面活性剤3の疎水性基12'と重合性基13'が向き、他のアニオン性重合性界面活性剤3のアニオン性基14'は水性溶媒の存在する方向、すなわち顔料粒子1から離れる方向に向いている。

【0029】

また、顔料粒子1の表面は、特定密度で化学結合されたアニオン性基14を有するとともに、アニオン性基14の間に疎水領域50を有しており、この疎水領域50には、例えば、カチオン性重合性界面活性剤2の疎水性基12と重合性基13とが向いている。そしてこのカチオン性重合性界面活性剤2のカチオン性基11には、アニオン性基14'が向くようにアニオン性重合性界面活性剤3が配置され、イオン性の強い結合で吸着する。このアニオン性重合性界面活性剤3の疎水性基12'と重合性基13'には、疎水性相互作用によって、他のアニオン性重合性界面活性剤3の疎水性基12'と重合性基13'が向き、アニオン性重合性界面活性剤3のアニオン性基14'は水性溶媒の存在する方向、すなわち顔料粒子1から離れる方向に向いている。

【0030】

このような水性分散液に例えば重合開始剤を添加するなどしてカチオン性重合性界面活性剤2の重合性基13ならびにアニオン性重合性界面活性剤3の重合性基13'を重合させることによって、図6に示すように、顔料粒子1がポリマー層60で被覆されたマイクロカプセル化顔料100が作製される。ここで、ポリマー層60の表面はアニオン性基14'を有するので、マイクロカプセル化顔料100は、水性溶媒に分散可能である。

アニオン性重合性界面活性剤3の代わりに、親水性基としてアニオン性基を有する親水性モノマーを使用する場合も同様にしてマイクロカプセル化顔料を作製することができる。重合の際、必要に応じて、水性分散液中に、カチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとに対して共重合可能なコモノマーを存在させても良く、その場合は、ポリマー層が、カチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーと、コモノマーとから共重合されるコポリマー層となり得る。

【0031】

以上、図面を用いて分散状態を挙げたが、このようなマイクロカプセル化顔料によれば、図2、図4及び図6に示すように、マイクロカプセル化顔料の表面のアニオン性基が水性溶媒の存在する方向に向いて規則正しく密に配向していることから、マイクロカプセル化顔料の水性溶媒に対する分散安定性を向上できる。そのため、本発明に係るマイクロカプセル化顔料をインクジェット記録用インクの着色剤とするとともに、インクの溶媒を水性溶媒とすれば、より多重量のマイクロカプセル化顔料をインク中に含有させても、従来のマイクロカプセル化顔料インクと同等の優れた分散安定性を付与できる。分散安定性に優れば、マイクロカプセル化顔料が記録ヘッドのノズルを詰まらせる虞れが少なくなることから、吐出安定性も良好となる。すなわち、分散安定性および吐出安定性に優れると同時に、従来のマイクロカプセル化顔料インクと比較して着色剤の重量濃度が向上したマイクロカプセル化顔料インクを作製できる。そして、このような着色剤の重量濃度が高いマイクロカプセル化顔料インクを使用してインクジェット記録を行うことによって、画像の堅牢性に優れるだけでなく、画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる。

【0032】

より具体的に考察すれば、本発明のマイクロカプセル化顔料においては、上述したように、アニオン性基が水性溶媒側に向かって規則正しく密に配向しているものと考えられるので、マイクロカプセル化顔料の間に、効果的な静電的な反発力が生じているものと考えられる。また、このような静電的な反発力に加えて、顔料粒子を被覆しているポリマーに起因する立体障害による効果（高分子効果）も、本発明のマイクロカプセル化顔料が水性媒体中で優れた分散安定性を有する一因となっているものと考えられる。

【0033】

記録媒体を普通紙とした場合に画像の滲みの発生を抑制できる理由、また、画像の印字濃度の高い理由としては、マイクロカプセル化顔料の水性溶媒側に向かって規則正しく密に配向している顔料の親水性基の働きによるところが大きいものと考えられる。インクが記録ヘッドから吐出されて普通紙上に着弾すると、インク溶媒は紙中に急速に浸透するが、従来の分散剤で分散された顔料粒子（顔料粒子を分散剤が覆っている）を用いた顔料インクでは顔料粒子が溶媒とともに紙の横方向や深部に移動して行き、普通紙表面のセルロース繊維上に吸着しにくく（この原因は、顔料表面の親水性基量が本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料に比べて少ないことと、親水性基が規則正しく密に配向した状態でないことによるためと考えられる。）、そのため印字濃度が低く発色性が不十分である。

【0034】

これに対して、本発明のマイクロカプセル化顔料は、表面に存在する親水性基（特にアニオン性基）が普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンと相互作用することによって凝集しやすく、また、普通紙のサイズ処理においてサイズ剤と共に用いられた普通紙中のカチオン性デンプンや、カチオン性高分子と、マイクロカプセル化顔料の親水性基（特にアニオン性基）とが相互作用することによって吸着あるいは凝集しやすく、また、マイクロカプセル化顔料の親水性基（特にアニオン性基）とセルロース繊維との相互作用によって普通紙のセルロース繊維上に吸着しやすい。よって、本発明のマイクロカプセル化顔料を着色剤とするインクが記録ヘッドから吐出されて普通紙上に着弾すると、着色剤が普通紙の着弾位置近傍に溜まりやすいので、高い画像濃度が得られるとともに滲みの発生も抑制されるものと考えられる。

【0035】

また、本発明に係るインクジェット記録用インクは、顔料がポリマーで被覆されているので、従来の表面処理顔料粒子を着色剤として用いたインクと比較して、記録媒体に対する定着性に優れ、その結果、記録物の耐擦過性を優れたものにできる。

【0036】

また、第1及び第2実施形態では、乳化重合により形成された形態を示したが、本発明に用いられるマイクロカプセル化顔料は、ミニエマルジョン重合により形成されたものであってもよい。このミニエマルジョン重合により形成されたマイクロカプセル化顔料も、前記（1）～（6）の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能である。

ここで、“ミニエマルジョン重合法”とは、単量体エマルジョンを共界面活性剤の存在下で重合反応させることをいう。ミニエマルジョン重合では、共界面活性剤が存在することにより、より安定したミセルを形成することができ、マイクロカプセル化顔料の粒径をコントロールしやすく、粒径が均一なマイクロカプセル化顔料粒子を得ることができる。共界面活性剤を添加する時期としては、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーの添加と同時であるのが好ましい。

【0037】

共界面活性剤としては、一般に“ミニエマルジョン重合法”で用いられている公知のものを用いることができる。好適な共界面活性剤の例としては、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の炭素数8～30のアルカン類、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数8～30のアルキルアルコール類、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ドデシルメタクリレート等の炭素数8～30のアルキル（メタ）アクリレート類、ラウリルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等の炭素数8～30のアルキルチオール類、及び、その他、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等のポリマー又はポリアダクト類、カルボン酸類、ケトン類、アミン類等が挙げられる。

なお、“ミニエマルジョン重合法”については、例えば、P.L.Tang, E.D.Sudol, C.A.Silebi, M.S.El-Aasser ;J.Appl.Polym.Sci.,第43巻,1059頁(1991)等に記載されている。

【0038】

次に、本発明に係るマクロカプセル化顔料の構成成分について詳細に説明する。

本発明に係る顔料粒子の形態としては、特に限定されず、粉体顔料を用いることができる。顔料粒子が粉体顔料である場合、顔料粒子を構成する顔料としては、以下の無機顔料及び有機顔料を挙げることができる。

無機顔料としては、ファーンズブラック、ランブブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C. 1. ピグメントブラック7)類、あるいは、酸化鉄顔料等を挙げることができる。有機顔料としては、アゾ顔料(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、及びキレートアゾ顔料などを含む。)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、又はキノフラノン顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート又は酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、又はアニリンブラックなどを使用することができる。

【0039】

更に詳しくは、ブラック用として使用される無機顔料として、以下のカーボンブラック、例えば、三菱化学製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、又はNo2200B等；コロンビア社製のRaven5750、Raven5250、Raven5000、Raven3500、Raven1255、又はRaven700等；キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、又はMonarch 1400等；あるいは、デグッサ社製のColor Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black

FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、又はSpecial Black 4等を使用することができる。

また、ブラック用の有機顔料としては、アニリンブラック(C. 1. ピグメントブラック1)等の黒色有機顔料を用いることができる。

【0040】

また、イエローインク用の有機顔料としては、C. 1. ピグメントイエロー1(ハンザイエロー)、2、3(ハンザイエロー10G)、4、5(ハンザイエロー5G)、6、7、10、11、12、13、14、16、17、24(フラバントロンイエロー)、34、35、37、53、55、65、73、74、75、81、83、93、94、95、97、98、99、108(アントラピリミジンイエロー)、109、110、113、117(銅錯塩顔料)、120、124、128、129、133(キノフタロン)、138、139(イソインドリノン)、147、151、153(ニッケル錯体顔料)、154、167、172、180などを挙げることができる。

【0041】

更に、マゼンタインク用の有機顔料としては、C. 1. ピグメントレッド1(パラレッド)、2、3(トルイジンレッド)、4、5(1TR Red)、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38(ピラズロンレッド)、40、41、42、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、88(チオインジゴ)、112(ナフトールAS系)、114(ナフトールAS系)、122(ジメチルキナクリドン)、123、144、146、149、150、166、168(アントアントロンオレンジ)、170(ナフトールAS系)、171、175、176、177、178、179(ペリレンマルーン)、184、185、187、202、209(ジクロロキナクリドン)、219、224(ペリレン系)、245(ナフ

トールAS系)、又は、C. I. ピグメントバイオレット19(キナクリドン)、23(ジオキサジンバイオレット)、32, 33, 36, 38, 43, 50などを挙げることができる。

【0042】

更にまた、シアンインク用の有機顔料としては、C. I. ピグメントブルー1, 2, 3, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:34, 15:4, 16(無金属フタロシアニン)、18(アルカリブルートナー)、22, 25, 60(スレンブルー)、65(ビオラントロン)、66(インジゴ)、C. I. Vatブルー4, 60等を挙げることができる。

【0043】

更にまた、マゼンタ、シアン又はイエローインク以外のカラーインクに用いる有機顔料として、

C. I. ピグメントグリーン7(フタロシアニングリーン)、10(グリーンゴールド)、36, 37;

C. I. ピグメントブラウン3, 5, 25, 26;あるいは

C. I. ピグメントオレンジ1, 2, 5, 7, 13, 14, 15, 16, 24, 34, 36, 38, 40, 43, 63等を用いることができる。

本発明に係るマクロカプセル化顔料においては、前記の顔料を1種で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0044】

また、本発明に用いられる顔料粒子は、親水性基を表面に有する顔料粒子であってもよい。親水性基を表面に有する顔料粒子は、顔料粒子の表面を親水性基付与剤によって処理することにより、好適に作製できる。この表面処理により導入される基としては、カチオン性基でもよいし、アニオン性基でもよい。親水性基を表面に有する顔料粒子を構成する顔料としては、親水性基付与剤に溶解しない顔料であれば特に限定されず、上記粉体顔料で挙げた顔料を用いることができる。

顔料粒子の表面を処理するための親水性基付与剤としては、先ず、硫黄を含有する処理剤を好適に挙げることができる。

硫黄を含有する処理剤としては、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸、スルホン化ピリジン塩、スルファミン酸が挙げられ、中でも、三酸化硫黄、スルホン化ピリジン塩またはスルファミン酸等のスルホン化剤が好適である。これらを単独または2種以上を混合して用いることができる。(なお、“スルホン化剤”とは、スルホン酸($-SO_3H$)および/またはスルフィン酸($-RSO_2H$; Rは $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、または、フェニル基およびその変性体)を付与するための処理剤である。)

【0045】

また、前記三酸化硫黄を、三酸化硫黄と錯体を形成することのできる溶剤(N, N-ジメチルホルムアミドジオキサン、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミンのような塩基性溶剤、ニトロメタン、アセトニトリル等)と後述する溶剤1種以上との混合溶媒により、錯体化させることも有用である。

特に、三酸化硫黄自身では反応性が大きすぎて、顔料自身を分解または変質させたり、あるいは強酸による反応制御が困難な場合には、上記のように三酸化硫黄と第三アミンとの錯体を用いて顔料粒子の表面処理(この場合はスルホン化)を行うことが好ましい。

【0046】

また、硫酸や発煙硫酸、クロロ硫酸、フルオロ硫酸などを単体で使用するると容易に顔料粒子が溶解し、一分子ごとに反応する様な強酸に対しては、反応を抑制する必要がある、後述する溶剤の種類や使用する量に関して留意する必要がある。

反応に用いられる溶剤は、硫黄を含む処理剤とは反応せず、また、上記した顔料が不溶性または難溶性となるようなものから選択され、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、キノリン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、液体二酸化硫黄、二硫化炭素、トリクロロフルオロメタ

ンなどが挙げられる。

【0047】

硫黄を含む処理剤による処理は、顔料粒子を溶剤に分散させ、この分散液に硫黄を含む処理剤を添加し、60～200℃に加熱、3～10時間攪拌することにより行う。具体的には、予めハイスピードミキサー等で高速せん断分散し、あるいはビーズミルやジェットミル等で衝撃分散し、スラリー状(分散液)とする方法が好ましい。その後、穏やかな攪拌に移した後、硫黄を含む処理剤を添加し、親水性基を顔料粒子の表面に導入させる。この際、親水性基の導入量の決定には、反応条件と硫黄を含む処理剤の種類が大きく左右する。この後に加熱処理した後、顔料粒子のスラリーから、溶剤および残留する硫黄を含む処理剤は取り除かれる。除去は、水洗、限外濾過、逆浸透等の方法、遠心分離、濾過等を繰り返して行う。

【0048】

さらに、前掲したスルホン酸($-SO_3H$)および／またはスルフィン酸($-RSO_2H$: Rは $C_1\sim C_{12}$ のアルキル基、または、フェニル基およびその変性体)をアルカリ化合物で処理することによって、親水性基として、スルホン酸アニオン基($-SO_3^-$)及び／又はスルフィン酸アニオン基($-RSO_2^-$: Rは $C_1\sim C_{12}$ のアルキル基又はフェニル基およびその変性体)を表面に有する顔料粒子とすることができる。本発明においては、この状態で好ましく用いられる。

【0049】

アルカリ化合物としては、カチオンがアルカリ金属イオンまたは化学式($R_1R_2R_3R_4N$)⁺(R_1 , R_2 , R_3 および R_4 は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す)で示される1価のイオンとなるアルカリ化合物が選択される。好ましくは、カチオンが、リチウムイオン(Li^+)、カリウムイオン(K^+)、ナトリウムイオン(Na^+)、アンモニウムイオン(NH_4^+)、および、トリエタノールアミンカチオン等のアルカノールアミンカチオンとなるアルカリ化合物である。

【0050】

アルカリ化合物のアニオンとしては、水酸化アニオンが好適に用いられ、その具体例としては、アンモニア、アルカノールアミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N,N-ブチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、アミノメチルプロパノール、2-アミノイソプロパノール等)、一価のアルカリ金属の水酸化物($LiOH$, $NaOH$, KOH)が例示できる。

【0051】

上記したアルカリ化合物の添加量としては、顔料粒子のスルホン酸基および／またはスルフィン酸基の中和当量以上が好ましい。さらに、アンモニア、アルカノールアミン等の揮発性のある添加剤については、概ね、中和当量の1.5倍以上の添加が好ましい。

【0052】

なお、操作は、アルカリ化合物中に上記スルホン酸基および／またはスルフィン酸基が表面に化学結合された顔料粒子を入れ、ペイントシェーカー等で振とうすることにより行うことができる。

【0053】

また、顔料粒子の表面を処理するための親水性基付与剤としては、カルボキシル化剤も好適に挙げることができる。ここで“カルボキシル化剤”とは、カルボン酸基($-COOH$)を付与するための処理剤である。

カルボキシル化剤としては、次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウム等の次亜ハロゲン酸塩の様な酸化剤を使い、顔料粒子表面の一部結合($C=C$, $C-C$)を切断し、酸化処理することによる。また前記の化学処理のほかにプラズマ処理等のような物理的酸化によりカルボン酸基を付与する場合もあるが、本発明では、水性媒体中での分散安定を確保可能な処理方法であれば、各種手法の選択が可能である。さらに、例示のカルボン酸導入処理においては、量的には少ないがキノン基等が導入される場合もある。こうした場合

であっても、マイクロカプセル化顔料の水性媒体中での分散安定性を確保可能であれば本発明の主旨に反しない。

【0054】

カルボキシル化剤による処理の一例を挙げると、顔料粒子を水性媒体中に予めハイスピードミキサー等で高速せん断分散し、あるいはビーズミルやジェットミル等で衝撃分散し、スラリー状(分散液)とする。次に、有効ハロゲン濃度で10～30%の次亜塩素酸ナトリウムのような次亜ハロゲン酸塩とを適量的水中で混合させ、60～80℃に加熱、5～10時間程度、好ましくは10時間以上攪拌することにより行う。この作業は、かなりの発熱を伴うため、安全上の注意が必要である。この後に表面処理された顔料粒子のスラリーから、溶剤および残留するカルボキシル化剤を加熱処理することにより取り除く。また、必要によっては水洗、限外濾過、逆浸透等の方法、遠心分離、濾過等を繰り返して行うことで所望の水性分散体とすることが可能である。

【0055】

ここでも、カルボン酸基(—COOH)を有する顔料粒子をアルカリ化合物で処理することによって、親水性基として、カルボン酸アニオン基(—COO⁻)を表面に有する顔料粒子とすることが出来る。本発明においては、この状態で好ましく用いられる。

アルカリ化合物の種類およびアルカリ化合物による処理方法は前述と同様である。

【0056】

次に、親水性基の顔料表面への好ましい導入量とその導入状態を調べるための手法について述べる。

まず、親水化をスルホン化剤によって行う場合、顔料粒子表面に導入された親水性基の導入量は、顔料粒子1g当たり0.01mmol当量以上であることが好ましい。親水性基の導入量が0.01mmol/g未満になると、水性溶媒中での顔料粒子のマイクロカプセル化工程において、顔料粒子の凝集物が発生し易くなり、マイクロカプセル化顔料の平均粒径が増大する傾向がある。マイクロカプセル化顔料の平均粒径が増大するにつれて、分散安定性および吐出安定性が優れるとともに画像の印字濃度を高くできるインクジェット記録用インクは得にくくなる。

顔料粒子に対する親水性基の導入量の上限は、特に限定されないが、0.15mmol/gより大きくなると、親水性基導入量の増加に伴う顔料粒子の平均粒径に変化が認められなくなることがあるので、コストの点から、0.15mmol/g以下であることが好ましい。

【0057】

次に、カルボキシル化剤による顔料表面への親水性基の導入量について述べる。本発明で用いる表面処理手法では、カルボン酸基(—COOH)及び／又はカルボン酸アニオン基(—COO⁻)が顔料表面に導入されると考えられるが、直接的にこの導入量を求めることが出来ないため、本発明においてはその導入量を表面活性水素含有量で測定するものとする。詳細な測定方法は、後述する。

こうした方法によって得られる顔料への活性水素含有量は、1.0mmol/g以上であることが好ましく、1.5mmol/g以上であることがより好ましい。1.0mmol/g以下では水分散性が悪くなり、マイクロカプセル化工程中で合一(粒子が自然に集まり、大粒径化すること)が起り易くなる。

【0058】

以上、親水性基を表面に有する顔料粒子について詳述したが、上記方法により、親水性基を表面に有する顔料粒子の平均粒径を容易に150nm以下とすることが出来る。特に、顔料や親水性基付与剤の種類、親水性基の導入量などを選択することにより平均粒径を20nm～80nmとするのがより好ましく、これにより、分散安定性および吐出安定性が優れるとともに、画像の印字濃度を高くできるインクジェット記録用インクをより確実に作製できるマイクロカプセル化顔料を得ることが出来る。

【0059】

また、本発明に係る顔料粒子の形態は、ウェット顔料であってもよい。ここで、“ウェ

ット顔料”とは、通常の顔料製造工程において、最後の乾燥工程の前の状態のものであり、水分を40～80重量%含むものである（特開平9-288378号公報、特開平9-288379号公報参照。）。顔料粒子は、製造工程において通常乾燥させて粉体の顔料粒子が製造されるが、この乾燥工程において顔料粒子中の水分量が減少するに従って、顔料粒子が凝集して粒子径が大きくなる傾向にある。

以下、ウェット顔料の具体例を示す。ウェット顔料を構成する顔料としては、例えばモノアゾイエロー、ジスアゾイエロー、カーミン、ローダミン、キナクリドン、フタロシアニン、アンスラキノン、チオインジゴ、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、キノフタロン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン等の有機顔料またはカーボンブラック等、種々の顔料のウェット顔料を挙げることができる。特にC. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントブルー15:3等が挙げられる。

【0060】

(1) アゾ顔料

アゾ顔料は、ジアゾニウム塩とカップリング成分（ケト-エノール型の互変異性を示す β -ナフトール誘導体、アセト酢酸アニリド誘導体、ピラズロン誘導体等）とのカップリング反応により得られる。カップリング反応は、アルカリ化合物存在下で行われ、反応後の液は、アゾ顔料と塩と水を含んでいる。この反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のアゾ顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

【0061】

(2) フタロシアニン顔料

フタロシアニン顔料は、無水フタル酸法やフタロジニトリル法などにより得られた粗製顔料（針状結晶物であり、このままでは顔料としては使用できない）に対して、硫酸法等の顔料化工程（粗製顔料の結晶形や一次粒子の形状、粒度分布を改質し、着色剤としての物性を発現させる工程）を施すことによって得られる。硫酸法としては、アシッドペースティング法やアシッドスラリー法が知られている。

アシッドペースティング法では、粗製顔料を95%以上の硫酸に溶解し、これを多量の水に注入して、フタロシアニン顔料を微粒子として析出させる。この反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のフタロシアニン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である（特開平9-279052号公報に記載のウェットケーキや特開2002-265812公報に記載の顔料ペーストなど）。

アシッドスラリー法では、粗製顔料を60～90%の硫酸に加えて攪拌させて、フタロシアニン硫酸塩の結晶を生成させ、これを多量の水に注入して、フタロシアニン顔料を析出させる。この反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のフタロシアニン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である（特開平8-217986号公報に記載の顔料ケーキなど）。

【0062】

(3) 縮合多環系顔料

(3-1) キナクリドン系顔料

キナクリドン顔料の製法としては、ジヒドロキナクリドンを酸化させて得る方法が知られている。この場合、反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のキナクリドン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

【0063】

(3-2) イソインドリノン系顔料

イソインドリノン顔料は、イソインドリノン誘導体1molと芳香族ジアミン2mol

とを反応させることにより得られる。反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のイソインドリノン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

【0064】

(3-3) ペリレン系顔料

ペリレン系顔料は、(i)ペリレンテトラカルボン酸ジイミドと硫酸とを反応させてC. I. ピグメントレッド224を製造し(第一工程)、次いで、C. I. ピグメントレッド224とアニリン誘導体とを反応させる(第二工程)、あるいは(ii)ペリレンテトラカルボン酸ジイミドと塩化アルキルとを反応させる、の方法によって得られる。

(i)において、第一工程後の液及びこの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料(C. I. ピグメントレッド224)として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のC. I. ピグメントレッド224に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、第二工程の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のペリレン系顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

【0065】

また、特開平5-9399号公報、特開平5-9400号公報、特開平5-65426号公報、特開平7-126545号公報、特開平9-217017号公報に記載のジスアゾアレーキ顔料の製造方法における乾燥前の顔料ケーキを本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

【0066】

また、本実施形態のウェット顔料として使用可能な市販品としては、水性リトール(登録商標)ールビンー顔料懸濁液(C. I. 15850)やヘリオゲン(登録商標)ー青色ー顔料ケーキ(C. I. 74160)等を挙げることができる。

【0067】

以上に説明したようなウェット顔料を使用することにより、水性分散液の顔料粒子の平均粒径を容易に150nm以下とすることができる。これにより、分散安定性および吐出安定性が優れるとともに、画像の印字濃度を高くできるインクジェット記録用インクをより確実に作製できるマイクロカプセル化顔料を得ることができる。なお、水性分散液として、顔料(乾燥状態のもの)を分散させた水性分散液を使用すると、得られるマイクロカプセル化顔料の粒径が大きく、インクの分散安定性及び吐出安定性、得られる印刷物の印字濃度が低くなる。(本明細書において平均粒径の記述は、レーザ光散乱法の計測値によって述べている。)

【0068】

次に、マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーを構成する成分((a)カチオン性重合性界面活性剤、(b)疎水性モノマー、(c)アニオン性重合性界面活性剤及び/又は親水性モノマー、及びその他のコモノマー等)について説明する。

まず、カチオン性重合性界面活性剤のカチオン性基としては、第一アミンカチオン、第二アミンカチオン、第三アミンカチオン、第四級アンモニウムカチオンなる群から選択されたカチオン性基が好ましい。第一アミンカチオンとしてはモノアルキルアンモニウムカチオン(RNH_3^+)等を、第二アミンカチオンとしてはジアルキルアンモニウムカチオン($R_2NH_2^+$)等を、第三アミンカチオンとしてはトリアルキルアンモニウムカチオン(R_3NH^+)等を、第四級アンモニウムカチオンとしては(R_4N^+)等を挙げることができる。ここで、Rは、疎水性基及び重合性基であり、下記に示すものを挙げることができる。

前掲のカチオン性基の対アニオンとしては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等を挙げることができる。

疎水性基としては、アルキル基、アリール基およびこれらが組み合わされた基からなる

群から選択されることが好ましい。

重合性基としては、不飽和炭化水素基が好ましく、さらに詳しくは、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されたものであることが好ましい。このなかでも特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい例として例示できる。

【0069】

前記カチオン性重合性界面活性剤の具体的な例としては、特公平4-65824号公報に記載されているようなカチオン性のアリル酸誘導体などを挙げることができる。

【0070】

本発明において使用するカチオン性重合性界面活性剤としては、例えば、一般式 $R_{l+m+n}R^1_lR^2_mR^3_nN^+ \cdot X^-$ で表される化合物を挙げることができる（Rは重合性基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれアルキル基またはアリール基であり、XはCl、BrまたはIであり、l、m、nはそれぞれ1または0である。）。ここで、前記重合性基としては、ラジカル重合可能な不飽和炭化水素基を有する炭化水素基を好適に例示でき、より具体的には、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基等を挙げることができる。

【0071】

カチオン性重合性界面活性剤の具体例としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシー-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができる。

【0072】

前記のカチオン性重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、アクリエステルDMC（三菱レイヨン（株））、アクリエステルDML60（三菱レイヨン（株））、C-1615（第一工業製薬（株））などを挙げることができる。

【0073】

以上に例示したカチオン性重合性界面活性剤は、単独で、又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0074】

カチオン性重合性界面活性剤の添加量は、アニオン性基を表面に有する顔料の使用量に対するアニオン性基の総モル数（＝使用した顔料の重量（g）×顔料表面のアニオン性基（mol/g））に対して、0.5～2倍モルの範囲が好ましく、より好ましくは、0.8～1.2倍モルの範囲である。0.5倍モル以上の添加量とすることによって、親水性基としてアニオン性基を有する顔料粒子にイオンの強く結合し、容易にカプセル化が可能となる。2倍モル以下の添加量とすることで、顔料粒子に未吸着のカチオン性重合性界面活性剤の発生を少なくすることができ、顔料粒子を芯物質として持たないポリマー粒子（ポリマーのみからなる粒子）の発生を防止することができる。

【0075】

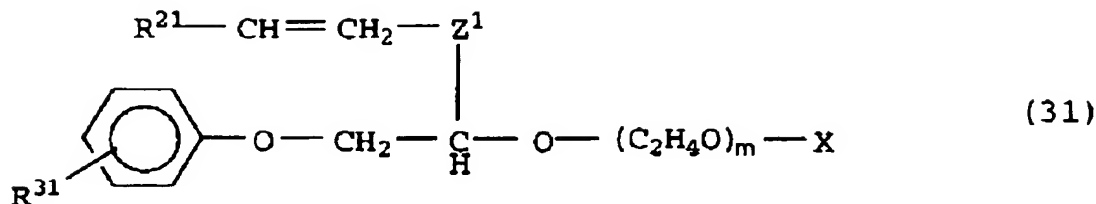
また、アニオン性重合性界面活性剤の具体的な例としては、特公昭49-46291号公報、特公平1-24142号公報、又は特開昭62-104802号公報に記載されているようなアニオン性のアリル誘導体、特開昭62-221431号公報に記載されているようなアニオン性のプロペニル誘導体、特開昭62-34947号公報又は特開昭55-11525号公報に記載されているようなアニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭46-34898号公報又は特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のイタコン酸誘導体などを挙げることができる。

【0076】

本発明において使用するアニオン性重合性界面活性剤としては、例えば、一般式（31）：

【0077】

【化1】



【0078】

〔式中、 R^{21} 及び R^{31} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～12 の炭化水素基であり、 Z^1 は、炭素-炭素単結合又は式



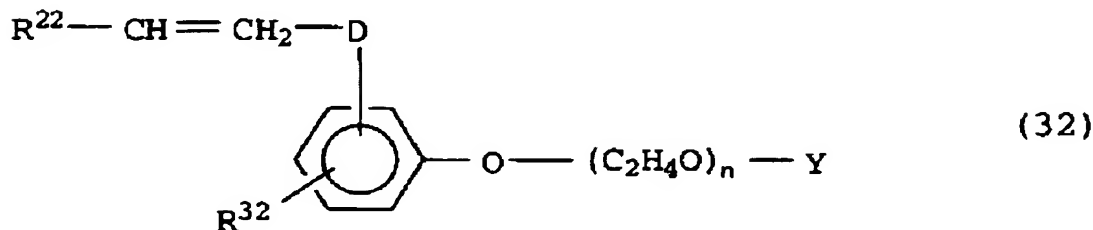
で表される基であり、 m は 2～20 の整数であり、

X は式 $-SO_3M^1$ で表される基であり、 M^1 はアルカリ金属、アンモニウム塩、又はアルカノールアミンである〕

で表される化合物、又は式 (32) :

【0079】

【化2】



〔式中、 R^{22} 及び R^{32} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～12 の炭化水素基であり、 D は、炭素-炭素単結合又は式



で表される基であり、 n は 2～20 の整数であり、

Y は式 $-SO_3M^2$ で表される基であり、 M^2 はアルカリ金属、アンモニウム塩、又はアルカノールアミンである〕

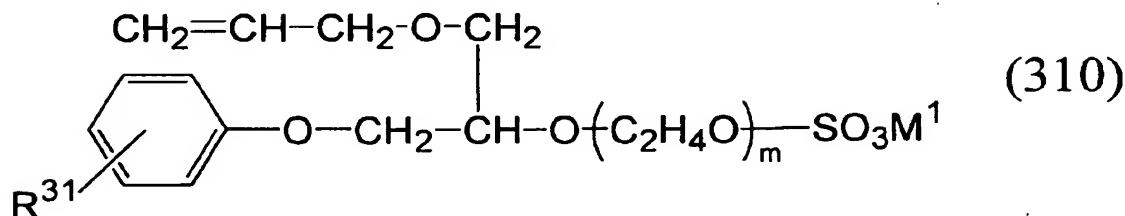
で表される化合物が好ましい。

【0080】

前記式 (31) で表される重合性界面活性剤は、特開平 5-320276 号公報、又は特開平 10-316909 号公報に記載されている。式 (31) における R^{21} の種類と x の値を適宜調整することによって、顔料粒子表面の親水性又は疎水性の度合いに対応させることが可能である。式 (31) で表される好ましい重合性界面活性剤としては、下記の式 (310) で表される化合物を挙げることができ、具体的には、下記の式 (31a)～(31d) で表される化合物を挙げることができる。

【0081】

【化3】

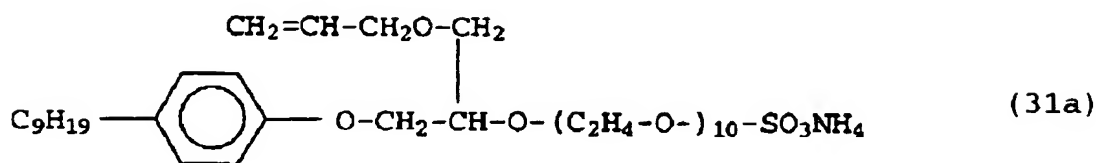


【0082】

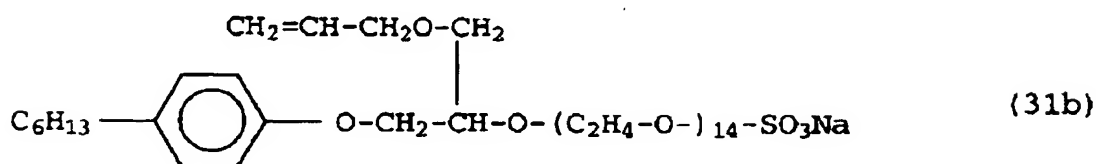
[式中、 R^{31} , m , M^1 は式(31)で表される化合物と同様]

【0083】

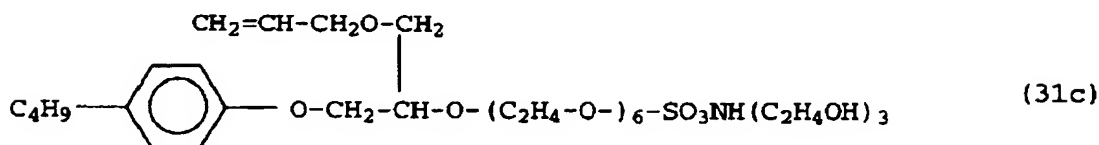
【化4】



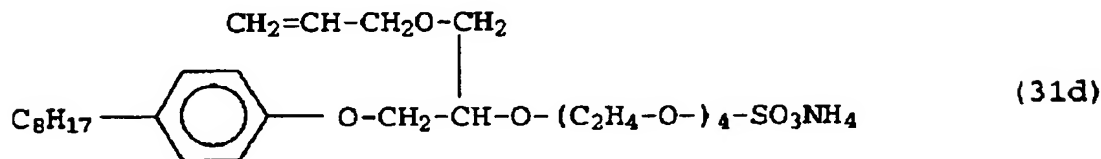
【化5】



【化6】



【化7】



【0084】

前記のアニオン性重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業製薬株式会社のアクアロンHSシリーズ（アクアロンHS-05、HS-10、HS-20、HS-1025）、あるいは、旭電化工業株式会社のアデカリアソープSE-10N、SE-20Nなどを挙げることができる。

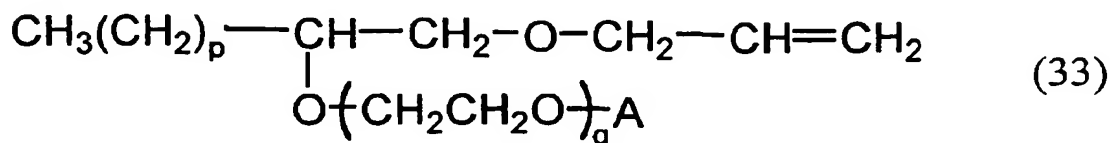
旭電化工業株式会社のアデカリアソープSE-10Nは、式(310)で表される化合物において、 M^1 が NH_4 、 R^{31} が C_9H_{19} 、 $m=10$ とされた化合物である。旭電化工業株式会社のアデカリアソープSE-20Nは、式(310)で表される化合物において、 M^1 が NH_4 、 R^{31} が C_9H_{19} 、 $m=20$ とされた化合物である。

【0085】

また、本発明において使用するアニオン性重合性界面活性剤としては、例えば、一般式(33)：

【0086】

【化8】

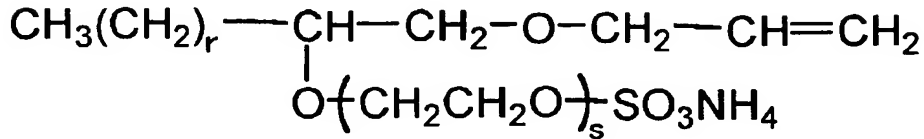


[式中、 p は9又は11であり、 q は2～20の整数であり、 A は $-\text{SO}_3\text{M}^3$ で表わされ

る基であり、 M^3 はアルカリ金属、アンモニウム塩又はアルカノールアミンである]で表される化合物が好ましい。式(33)で表される好ましいアニオン性重合性界面活性剤としては、以下の化合物を挙げることができる。

【0087】

【化9】



[式中、 r は9又は11、 s は5又は10]

【0088】

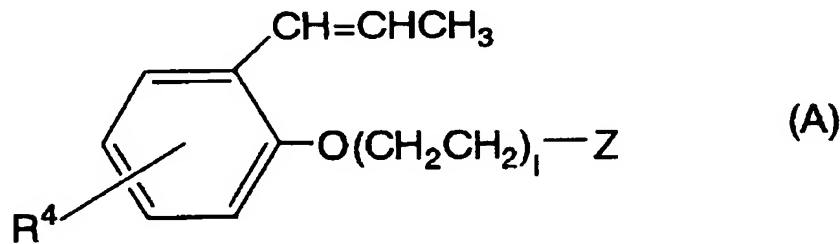
前記のアニオン性重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業製薬株式会社のアクアロンKHシリーズ(アクアロンKH-5、アクアロンKH-10)などを挙げることができる。アクアロンKH-5は、上記式で示される化合物において、 r が9、 s が5とされた化合物と、 r が11、 s が5とされた化合物との混合物である。アクアロンKH-10は、上記式で示される化合物において、 r が9、 s が10とされた化合物と、 r が11、 s が10とされた化合物との混合物である。

【0089】

また、アニオン性重合性界面活性剤としては、下記の式(A)で表される化合物も好ましい。

【0090】

【化10】



[上式中、 R^4 は水素原子または炭素数1から12の炭化水素基を表し、1は2~20の数を表し、 M^4 はアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す。]

【0091】

以上に例示したアニオン性重合性界面活性剤は、単独で、又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0092】

アニオン性重合性界面活性剤の添加量は、顔料100重量部に対して、5~70重量部程度の範囲が好ましく、より好ましくは10~50重量部の範囲である。5重量部以上の添加量とすることにより、カプセル化粒子の分散性が優れたものとなり、吐出安定性も優れたものとなる。さらには紙繊維への吸着性が向上し、印刷濃度、発色性に優れたものとなる。70重量部以下の添加量とすることにより顔料粒子との未吸着なアニオン性重合性界面活性剤の発生を減少することができる。

また、アニオン性重合性界面活性剤とカチオン性重合性界面活性剤とを併用する場合、アニオン性重合性界面活性剤の添加量は、カチオン性重合性界面活性剤に対して、1倍~10倍モル程度の範囲が好ましく、より好ましくは1.0倍モル~5倍モル程度の範囲である。1倍モル以上の添加量とすることにより、カプセル化粒子の分散性及び分散安定性

が優れたものとなり、吐出安定性も優れたものとなる。さらには紙繊維への吸着性が向上し、印刷濃度、発色性に優れたものとなる。10倍モル以下の添加量とすることでカプセル化に寄与しないアニオン性重合性界面活性剤の発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外にポリマー粒子が発生することを防止できる。

【0093】

前記アニオン性重合性界面活性剤のアニオン性基は、マイクロカプセル化後、カプセル表面に水相側に配向して存在するものと考えられる。これによって、カプセル化粒子の水相中での分散性及び分散安定性が優れたものとなる。また、上記のアニオン性基は、普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンやカチオン性デンプンやカチオン性高分子や、セルロース繊維と相互作用しやすい。かかるマイクロカプセル化顔料を着色剤とするインクジェット記録用インクを普通紙に対して吐出させれば、着色剤が普通紙の着弾位置近傍に溜まりやすいので、より確実に、画像濃度が得られるとともに、滲みの発生も抑制できる。

【0094】

本発明において使用できるアニオン性基を有する親水性モノマーとしては、その構造中に親水性基としてのアニオン性基と重合性基とを少なくとも有するもので、親水性基がスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩の群から選択されたものを好適に例示できる。

重合性基としては、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されるのが好ましい。

【0095】

スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩等のアニオン性基は、カプセル表面に水相側に配向して存在するものと考えられ、これによってカプセル化粒子の水相中での分散性及び分散安定性が優れたものとなる。また、上記のアニオン性基は、普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンや、カチオン性デンプンやカチオン性高分子や、セルロース繊維と相互作用しやすい。親水性基としてアニオン性基を有する重合性モノマーを使用してマイクロカプセル化顔料を作製し、このようなマイクロカプセル化顔料を着色剤とするインクジェット記録用インクを普通紙に対して吐出させれば、着色剤が普通紙の着弾位置近傍に溜まりやすいので、より確実に、画像濃度が得られるとともに滲みの発生も抑制できる。

アニオン性基を有する親水性モノマーの好ましい具体例としては、例えば、メタクリル酸、アクリル酸、リン酸基含有（メタ）アクリレート、ビニルスルホン酸ナトリウム、2-スルホエチルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、などを挙げることができる。

【0096】

アニオン性基を有する親水性基モノマーの添加量は、カチオン性重合性界面活性剤に対して、1倍モル～10倍モル程度の範囲が好ましく、より好ましくは、1.0倍モル～5倍モル程度の範囲である。1倍モル以上の添加量とすることにより、カプセル化粒子の分散性及び分散安定性が優れたものとなり、吐出安定性も優れたものとなる。10倍モル以下の添加量とすることでカプセル化に寄与しない親水性モノマーの発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外にポリマー粒子が発生することを防止できる。

【0097】

アニオン性重合性界面活性剤とアニオン性基を有する親水性基モノマーとを併用する場合においては、その添加量の総和がカチオン性重合性界面活性剤に対して、1倍モル～10倍モル程度の範囲が好ましく、より好ましくは、1.0倍モル～5倍モル程度の範囲である。前述したように、1倍モル以上の添加量とすることにより、カプセル化粒子の分散性及び分散安定性が優れたものとなる。10倍モル以下の添加量とすることでカプセル化に寄与しない親水性モノマーの発生を抑制し、そしてカプセル化粒子以外のポリマー粒子の発生を防止することができる。

【0098】

さらに、特に、記録物の定着性や耐擦過性、耐溶剤性を制御したり、インクの保存安定性を制御する目的で、他のモノマーを添加してもよい。

他のモノマーとしては、親水性モノマー（前記アニオン性基を有する親水性モノマー以外の親水性モノマー）及び／又は疎水性モノマーを挙げることができる。

特に、記録物の定着性や耐擦過性は、本発明に係るマイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）のガラス転移点（ T_g ）を制御することによって可能である。

室温において、本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクで普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体に印字すると、本発明のマイクロカプセル化顔料粒子の周囲にある水媒体（水および／または水溶性有機溶媒からなる）が、普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体中に浸透して、マイクロカプセル化顔料粒子の近傍から除去されることでマイクロカプセル化顔料粒子同士が近接する。その際に、このマイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）のガラス転移点（ T_g ）が室温以下の場合には、マイクロカプセル化顔料粒子間の間隙に生じる毛細管圧によって、マイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）が融着して顔料を内部に包み込んだ（包含した）状態で成膜するため、画像の定着性や耐擦性を特に良好にできる。

【0099】

一般に、高分子固体、特に無定形高分子固体において、温度を低温から高温へ上げていくと、わずかな変形に非常に大きな力の要る状態（ガラス状態）から小さな力で大きな変形が起こる状態へと急変する現象が起こるが、この現象の起こる温度をガラス転移点（またはガラス転移温度）という。一般には、熱走査型熱量計（Differential scanning calorimeter）による昇温測定によって得られた示差熱曲線において、吸熱ピークの底部から吸熱の開始点に向かって接線を引いたときのベースラインとの交点の温度をガラス転移点とする。

また、ガラス転移点では弾性率、比熱、屈折率などの他の物性も急激に変化することが知られており、これらの物性を測定することによってもガラス転移点が決定されることが知られている。本発明においては、熱走査型熱量計（DSC）による昇温測定によって得られたガラス転移点を用いた。

本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクで普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体に印字した際に、本発明のマイクロカプセル化顔料が室温でより好ましく成膜するためには、マイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）のガラス転移点（ T_g ）は、好ましくは 30°C 以下、より好ましくは 15°C 以下、さらに好ましくは 10°C 以下である。したがって、マイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）は、ガラス転移点が 30°C 以下になるように設計されることが好ましく、より好ましくは 15°C 以下、さらに好ましくは 10°C 以下に設計されるのが好ましい。ただし、ガラス転移点が -20°C より低いと耐溶剤性が低下する傾向となる。

【0100】

係る共重合体（コポリマー）のガラス転移点は、使用する疎水性モノマーの種類と組成比を適宜選択することにより上記の範囲内とすることができる。マイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）のガラス転移点（ T_g ）にあわせて、その温度以上で印刷物を加熱することが可能である場合は、ガラス転移点が加熱温度以下であれば成膜が可能であることから、ガラス転移温度は 30°C を越えても構わないが、この場合には、加熱機構をインクジェット記録装置に付帯させる等の必要があり、装置のコストアップ等の問題が生じるので、ガラス転移点は 30°C 以下にすることが好ましい。

【0101】

アニオン性基を有する親水性モノマー以外の親水性モノマーとしては、親水性基として水酸基、エチレンオキシド基、アミド基、アミノ基を有するものが挙げられる。これら

の親水性基は、アニオン性基と共にカプセル表面で水相側に配向して存在すると考えられ、紙のセルロース繊維のOH基と水素結合を形成しやすいことから、これらの親水性基を持つ親水性モノマーを併用して得たマイクロカプセル化染料を着色剤とするインクジェット記録用インクを普通紙に対して吐出させた場合、着色剤が普通紙のセルロース繊維上にさらに吸着しやすくなり、着弾位置近傍で且つ紙表面近傍に留まりやすくなるので、さらに画像濃度が得られるとともに滲みの発生も抑制できる。

【0102】

アニオン性基を有する親水性モノマー以外の親水性モノマーとしては、OH基を有する2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート等、エチレンオキサイド基を有するエチルジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート等、アミド基を有するアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等、アミノ基を含むN-メチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類；N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；ビニルイミダゾール等、N-ビニル-2-ピロリドン、などを挙げるができる。

【0103】

記録物の定着性や耐擦過性、耐水性、耐溶剤性等の要求特性を満足するには、疎水性モノマーを好適に使用することができる。すなわち、本発明に係るマイクロカプセル化顔料は、アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、カチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤から誘導された繰り返し構造単位と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位に加え、疎水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位をさらに有していても良い。

【0104】

疎水性モノマーとしては、その構造中に疎水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、疎水性基が脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基の群から選択されたものを例示できる。脂肪族炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等を、脂環式炭化水素基としてはシクロヘキシル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンタニル基、イソボルニル基等を、芳香族炭化水素基としてはベンジル基、フェニル基、ナフチル基等を挙げるができる。

重合性基としては、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されるのが好ましい。

【0105】

疎水性モノマーの具体例としては、スチレンおよびメチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、p-クロルメチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、ブトキシエチルアクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、フェノキシエチルアクリレート、アクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フェノキシエチルメタクリレート、メタクリル酸シクロヘキ

シル、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルメタクリレート等の単官能メタクリル酸エステル類；アリルベンゼン、アリル-3-シクロヘキサンプロピオネート、1-アリル-3, 4-ジメトキシベンゼン、アリルフェノキシアセテート、アリルフェニルアセテート、アリルシクロヘキサン、多価カルボン酸アリル等のアリル化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸のエステル類；N-置換マレイミド、環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。

【0106】

疎水性モノマーは、上記の要求特性を満足させるものが適宜、選択され、その添加量は任意に決定される。

【0107】

また、本発明においては架橋性モノマーを使用することができる。本発明において使用できる架橋性モノマーとしては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を有するもので、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス（アクリロキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス（アクリロキシネオペンチルグリコール）アジペート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス（メタクリロキシエチル）イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

。

【0108】

架橋構造を有するポリマーで被覆された本発明のマイクロカプセル化顔料は、各種の水溶性有機溶媒と水とからなる水性媒体中において長期の保存安定性に優れ、本発明で使用するグリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された化合物やアセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤から選択された化合物を含む水性媒体中において、長期間にわたり良好な保存安定性を有する。その理由は明確ではないが、その一つの理由として、ポリマーが架橋構造を有することから耐溶剤性が向上することに起因するものと考えられる。

前記架橋性モノマーの添加量は、前記疎水性モノマーに対して0.0001倍モル～0.05倍モルの範囲が好ましく、より好ましくは0.001倍モル～0.01倍モルの範囲である。0.05倍モルを超すと定着性の低下や耐擦性の低下、場合によっては粒子径の増大等が起こるため好ましくない。前記架橋性モノマーの添加量は上記の範囲内で耐溶剤性と定着性及び耐擦性を考慮して適宜決定することが好ましい。

【0109】

アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーの重合、又はアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとカチオン性重合性界面活性剤との共重合、これらに加えて疎水性モノマー、架橋性モノマーとの共重合は、重合開始剤の添加によって開始されるのが好ましく、このような重合開始剤としては、水溶性の重合開始剤が好ましく、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2, 2-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、または4, 4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)などが挙げられる。

【0110】

本発明の第1実施形態に係るマイクロカプセル化顔料の製造のより好ましい形態としては、顔料粒子の水性分散液に、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマー（これらの他に、上記の疎水性モノマー、架橋性モノマーを加えることもできる。）と必要に応じて水を加えて再び超音波を所定時間照射して分散し、超音波照射と攪拌を行いながら、所定の温度（重合開始剤の活性化する温度）まで昇温して、重合開始剤を加えて重合開始剤を活性化させて乳化重合することによって好適に実施することができる。

また、本発明の第2実施形態に係るマイクロカプセル化顔料の製造は、アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液に、前記カチオン性重合性界面活性剤を加え、必要に応じて、水もしくは水と水性溶媒を加えて混合し、超音波を所定時間照射した後、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマー（これらの他に、上記の疎水性モノマー、架橋性モノマーを加えることもできる。）と必要に応じて水を加えて再び超音波を所定時間照射して分散し、超音波照射と攪拌を行いながら、所定の温度（重合開始剤の活性化する温度）まで昇温して、重合開始剤を加えて重合開始剤を活性化させて乳化重合することによって好適に実施することができる。

上記疎水性モノマーを使用する場合、より具体的には、前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液にカチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤を加えて混合し超音波を照射し、その後、疎水性モノマーを加えて混合し、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加えて混合し超音波を照射し、さらに重合開始剤を加えて乳化重合することによってより好適に製造することができる。

【0111】

マイクロカプセル化顔料の製造において、乳化重合又はミニエマルジョン重合等の重合反応は、超音波発生器、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度調節器を備えて反応容器を使用するのが好ましい。

重合開始剤の添加は、水溶性重合開始剤を純水に溶解した水溶液を滴下することにより好適に実施できる。

重合開始剤の活性化は、水性分散液を所定の重合温度まで昇温することにより好適に実

施できる。重合終了後に、 pH 7.0～9.0の範囲に調整し、濾過を行なうことが好ましい。ここで、水性溶媒は、前述したように、水を主成分とする溶媒のことであり、水の他に、任意成分として、例えば、グリセリン類やグリコール類のような水溶性溶媒等を含んでいても良い。また、重合温度は、 60°C ～ 90°C の範囲とされるのが好ましい。なお、親水性基としてアニオン性基を表面に有する顔料粒子が水性分散液の状態にない場合は、前処理として、ボールミル、ロールミル、アイガーミル、ジェットミル等の一般的な分散機を用いて分散処理を行うことが好ましい。

【0112】

以上のようにして得られる本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、平均粒径の小さい顔料粒子がポリマー層で完全に被覆される（欠陥部分がない）とともに、ポリマー層の親水性基が水性溶媒に向かって規則正しく配向するものと考えられるので（図2、図4、図6参照）、水性溶媒に対して高い分散安定性を有することになる。

また、本実施形態に係るマイクロカプセル化顔料の粒子径は、好ましくは 400 nm 以下、更に好ましくは 300 nm 以下、特に好ましくは $50\sim 200\text{ nm}$ である。

【0113】

以上で述べたマイクロカプセル化顔料は、水性溶媒中にマイクロカプセル化顔料が分散した水性分散液として得られる。このマイクロカプセル化顔料が分散した水性分散液は、マイクロカプセル化顔料の他に使用したモノマーに由来する未反応物、すなわち（a）カチオン性重合性界面活性剤、（b）疎水性モノマー、並びに（c）アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマー等に由来する未反応物が含まれていることがある。

本発明のインクジェット記録用インクは、このマイクロカプセル化顔料が分散した水性分散液を精製処理し、この水性分散液に必要な応じて適宜添加剤を添加することにより形成される。本発明によれば、このように水性分散液を精製処理して、前記マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーを構成する成分に由来する未反応物の濃度を低減することにより、記録画像の印字濃度が高くなり、記録媒体として普通紙を使用した場合には画像の滲みを抑制でき、光沢紙を使用した場合には光沢性に優れたインクジェット記録用インクが得られる。

【0114】

精製処理後の水性分散液中の未反応の（c）アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーの濃度は、水性成分に対して、 50000 ppm 以下であり、好ましくは、 10000 ppm 以下である。

ここで、「水性成分」とは、水性分散液中に含まれるマイクロカプセル化顔料等の水不溶性成分を除いたものを指し、例えば水性媒体、未反応の重合性界面活性剤、未反応のモノマー等が含まれる。

また、「未反応の（c）アニオン性重合性界面活性剤及び／又は親水性モノマー」とは、添加した（c）アニオン性重合性界面活性剤及び／又は親水性モノマーのうち、マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーの形成に寄与しなかったものを指し、これには、モノマーとしてのアニオン性重合性界面活性剤及び／又は親水性モノマーだけでなく、アニオン性重合性界面活性剤及び／又は親水性モノマーが重合して形成されたオリゴマーやポリマーも含まれる。なお、未反応の疎水性モノマーについては、未反応の重合性界面活性剤により可溶化されているものと考えられる。

【0115】

また、本発明に係るマイクロカプセル化顔料が、顔料粒子が分散された水性分散液中に、（a）カチオン性重合性界面活性剤と、（c）アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとを添加して、重合反応することにより形成される場合は、マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液の精製処理後、未反応の（a）及び（c）の濃度の合計が、水性分散液中の水性成分に対して、 50000 ppm 以下であることが好ましく、より好ましくは、 10000 ppm 以下である。

さらに、マイクロカプセル化顔料が、上記重合性界面活性剤に加えて、（b）疎水性モノ

ノマーを添加して、重合反応させることにより形成される場合には、前記精製処理後の未反応の (a)、(b) 及び (c) の濃度の合計が、水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm 以下であることが好ましく、10000 ppm 以下であることがより好ましい。

【0116】

マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーを構成する成分のうち、特に、(c) アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーは、前記したように、重合反応前のカプセル化粒子を安定化させるために、過剰に添加されることが好ましい。このことにより、重合反応後には未反応の (c) の濃度が高くなる傾向にあり、この水性分散液の未反応の (c) の濃度を制御することにより、より上記効果が顕著になると推定される。

なお、精製処理を行う前の未反応物の濃度は、添加量に対して、通常、(a) は 5～40 重量%、(b) は 5～40 重量%、(c) は 5～40 重量%の範囲とされていることが好ましい。

【0117】

マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を精製処理する方法としては、遠心分離法、限外ろ過法等を用いることができる。

また、本発明において、水性分散液中の上記 (a)、(b) 及び (c) 等の濃度は以下の第 1 の方法又は第 2 の方法によって測定できる。

【0118】

(第 1 の方法)

すなわち、あらかじめ、イオン交換水に溶解したカチオン性重合性界面活性剤、アニオン性重合性界面活性剤、及びアニオン性基を有する親水性モノマーの分光特性を分光光度計で計測し、各物質のイオン交換水中の溶解量と特性吸収波長における吸光度から検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の水性分散液を遠心分離機にて 20000 回転で 30 分間遠心分離操作を行なって、得られた上澄み液を所定倍率（例えば、100 倍）に希釈する。この希釈液を分光光度計で 200～400 nm の吸光度を測定し、上記の検量線から上澄み液中の各物質の量を求める。

【0119】

また、疎水性モノマーについては、あらかじめ、n-ヘキサン等の有機溶媒に溶解した疎水性モノマーの分光特性を分光光度計で計測し、n-ヘキサン等の有機溶媒中の溶解量と特性吸収波長における吸光度から検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の水性分散液を n-ヘキサン等の有機溶媒と混合し有機溶媒相を採取して所定倍率に希釈する。この希釈液を分光光度計で 200～400 nm の吸光度を測定し、上記の検量線から n-ヘキサン等の有機溶媒中に抽出された疎水性モノマー量を求める。

【0120】

(第 2 の方法)

前もってイオン交換水に溶解したカチオン性重合性界面活性剤、アニオン性重合性界面活性剤及び親水性モノマーを液体クロマトグラフィーで各物質のイオン交換水中の溶解量と保持時間とから検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の分散液を遠心分離機にて 20000 回転で 30 分間遠心分離操作を行って得られた上澄み液を液体クロマトグラフィーで分離し、カチオン性重合性界面活性剤、アニオン性重合性界面活性剤及び親水性モノマーの各保持時間の保持量と上記の検量線から上澄み液中のカチオン性重合性界面活性剤、アニオン性重合性界面活性剤及び親水性モノマーの溶解量を求める。

【0121】

疎水性モノマーについては、あらかじめ、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に溶解させた疎水性モノマーを液体クロマトグラフィーでテトラヒドロフラン等の有機溶媒中の溶解量と保持時間とから検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の水性分散液をテトラヒドロフラン等の有機溶媒と混合し有機溶媒相を採取し、これを液体クロマトグラフィーで分離し、疎水性モノマーの保持時間の保持量と上記の検量線からテト

ラヒドロフラン等の有機溶媒中に抽出された疎水性モノマー量を求める。

【0122】

以上で述べたように精製処理がなされた水性分散液に、さらにインクジェット記録用インクとするための他の配合成分を常法によって添加することにより、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを製造できる。

【0123】

本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、上記マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を含有するものであり、この水性分散液に、インクジェット記録用インクに通常使用される水性溶媒、粘度調整剤、防黴剤等の添加剤を適宜選択して適量添加して製造できる。

マイクロカプセル化顔料の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、1重量%～20重量%が好ましく、より好ましくは、3重量%～15重量%である。特に高い印刷濃度と高発色性を得るには、5重量%～15重量%が好ましい。

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクの溶媒は、水及び水溶性有機溶媒を基本溶媒として含むのが好ましく、また必要に応じて任意の他の成分を含むことができる。

【0124】

水溶性有機溶媒としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、又はイソプロパノールなどの炭素数1～4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ t -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、又はジプロピレングリコールモノ n -ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、あるいは、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、又はスルホランなどを挙げることができる。

【0125】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、水溶性有機溶媒として、インクジェット記録用インクの保水性と湿潤性をもたらす目的で、高沸点水溶性有機溶媒からなる湿潤剤を含有するのが好ましい。このような高沸点水溶性有機溶媒としては、沸点が180℃以上の高沸点水溶性有機溶媒を例示できる。

【0126】

沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタジオール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル

、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールを挙げることができる。沸点が200℃以上である有機溶媒が好ましい。これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。これにより、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間で維持するインクジェット記録用インクを提供することができる。更に、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じ難くなり、高い吐出安定性が得られる。

【0127】

これらの水溶性有機溶媒の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは10～50重量%程度であり、より好ましくは10～30重量%である。

【0128】

さらに、水溶性有機溶媒としては、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、 ϵ -カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、スルホラン、モルホリン、N-エチルモルホリン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性溶媒を挙げることができ、これらから一種以上選択して用いてもよい。これら極性溶媒の添加は分散性に効果があり、インクの吐出安定性を良好とすることができる。

これらの極性溶媒の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは0.1重量%～20重量%であり、より好ましくは1重量%～10重量%である。

【0129】

本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、水性溶媒の記録媒体に対する浸透を促進する目的で、浸透剤を含有するのが好ましい。水性溶媒が記録媒体に対して素早く浸透することによって、画像の滲みが少ない記録物を確実に得ることができる。このような浸透剤としては、多価アルコールのアルキルエーテル（グリコールエーテル類ともいう）、1, 2-アルキルジオールが好ましく用いられる。具体的には、多価アルコールのアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-isopropylエーテル、ジエチレングリコールモノ-isopropylエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-isopropylエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-isopropylエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等が挙げられる。1, 2-アルキルジオールとしては、具体的には、例えば1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオールが挙げられる。これらの他に、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール等の直鎖炭化水素のジオール類からも適宜選択されても良い。

【0130】

特に、本発明の実施形態においては、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサ

ンジオールが好ましい。これらの浸透剤の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、総量で、好ましくは1~20重量%、さらに好ましくは1~10重量%である。浸透剤の含有量が1重量%より少ないと浸透性に効果がなく、20重量%を超えると画像の滲みによる印字品質の低下や粘度が高くなる等の不具合が生じるため好ましくない。また、特に、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール等の1, 2-アルキルジオールを用いることによって、印字後の乾燥性と滲みが格段に改善される。

【0131】

特に、本発明の実施形態において、グリセリンを含むことによって、インクを目詰まり信頼性と保存安定性を十分に確保することができる。

さらに、多価アルコールのアルキルエーテル及び1, 2-アルキルジオールからなる群から選択された1種以上の化合物を含むことによって、記録媒体へのインク溶媒成分の浸透性を高めることができるため、本発明の実施形態であるマイクロカプセル化顔料の効果と相俟って、普通紙や再生紙等への印刷においても画像の滲みが激減して印字品質を格段に向上させることができる。

【0132】

また、前掲したグリコールエーテル類を使用する場合には、特に、グリコールエーテル類と後述する界面活性剤としてのアセチレングリコール化合物とを併用するのが好ましい。

【0133】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、界面活性剤、特にアニオン性界面活性剤および／またはノニオン性界面活性剤を含んでなることが好ましい。アニオン性界面活性剤の具体例としては、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸、アシルメチルタウリン酸、ジアルキルスルホ琥珀酸等のスルホン酸型、アルキル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化オレフィン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；脂肪酸塩、アルキルザルコシン塩などのカルボン酸型、；アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、モノグリセライトリン酸エステル塩などのリン酸型エステル型、；等が挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミドなどのエチレンオキシド付加型；グリセリンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、シュガーアルキルエステルなどのポリオールエステル型；多価アルコールアルキルエーテルなどのポリエーテル型；アルカノールアミン脂肪酸アミドなどのアルカノールアミド型；が挙げられる。

【0134】

より具体的には、アニオン性界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩などが挙げられ、ノニオン性界面活性剤の具体例としてはポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系等を挙げることができる。

【0135】

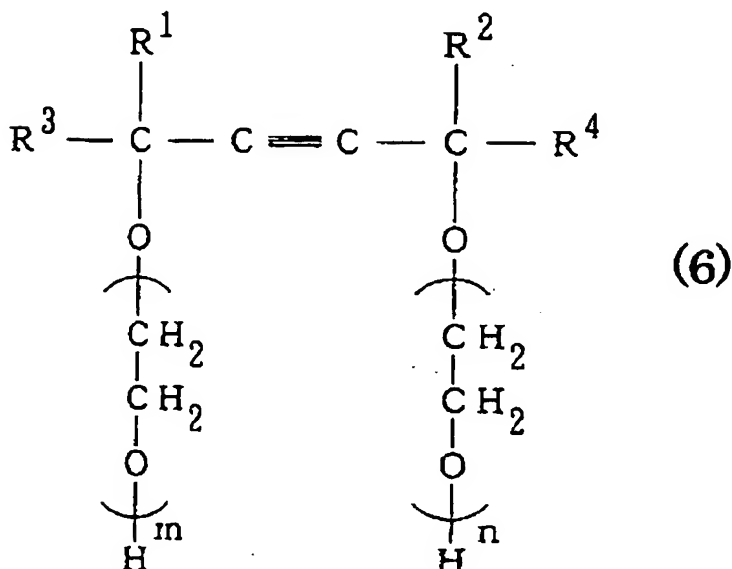
特に、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、界面活性剤として、アセチレングリコール系界面活性剤および／またはアセチレンアルコール系界面活性剤を含んでなることが望ましい。これにより、インクを構成する水性溶媒の記録媒体への浸透性

を高くでき、種々の記録媒体において滲みの少ない印刷が期待できる。

本発明において用いられるアセチレングリコール化合物の好ましい具体例としては、下記の式(6)で表される化合物が挙げられる。

【0136】

【化11】



【0137】

上記式(6)において、 m 及び n は、それぞれ $0 \leq m+n \leq 50$ を満たす数である。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立してアルキル基(好ましくは炭素数6以下のアルキル基)である。

上記式(6)で表される化合物の中でも、特に好ましくは、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシシン-3-オールなどが挙げられる。上記式(6)で表される化合物は、アセチレングリコール系界面活性剤として市販されている市販品を利用することも可能であり、その具体例としては、サーフィノール104、82、465、485またはTG(いずれもAir Products and Chemicals, Inc.より入手可能)、オルフィンSTG、オルフィンE1010(以上、日信化学社製 商品名)が挙げられる。

【0138】

アセチレナルコール系界面活性剤としては、サーフィノール61(Air Products and Chemicals, Inc.より入手可能)等が挙げられる。

【0139】

これらの界面活性剤の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは0.01~10重量%の範囲であり、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0140】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、pH調整剤を含有することもでき、好ましくは、pHを7~9の範囲、より好ましくは、7.5~8.5の範囲に設定される。

pH調整剤としては、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸リチウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、フタル酸水素カリウム、酒石酸水素カリウムなどのカリウム金属類、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチル

アミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン塩酸塩、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン、モルホリン、プロパノールアミンなどのアミン類などが好ましい。

中でも、水酸化アルカリ化合物あるいはアミンアルコールを添加すると、インク中でも顔料粒子の分散安定性を向上できる。

水酸化アルカリ化合物の添加量は、インク全量に対して、好ましくは0.01重量%～5重量%、より好ましくは0.05～3重量%である。

アミンアルコールの添加量は、インク全量に対して、好ましくは0.1重量%～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%である。

【0141】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、防カビ剤、防腐、防錆の目的で、安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンチアゾリン-3-オン〔製品名：プロキセルXL（アビシア製）〕、3,4-イソチアゾリン-3-オン、4,4-ジメチルオキサゾリジン等を含むことができる。

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、記録ヘッドのノズルが乾燥するのを防止する目的で、尿素、チオ尿素、及び／又はエチレン尿素等を含むことができる。

【0142】

特に好ましい本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、

- (1) マイクロカプセル化顔料、
 - (2) ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、及び／又は炭素数4～10の1,2-アルキルジオールからなる群から選択される1種以上の化合物（浸透剤）、
 - (4) グリセリン、
 - (5) 水、
- を少なくとも含む。

このようなインクジェット記録用インクは、特に、分散安定性及び吐出安定性に優れ、更に、長期にわたって、ノズルの目詰まりもなく、安定した印字が可能である。また、普通紙や再生紙及びコート紙等の記録媒体において、印字後の乾燥性が良好で、滲みがなく、高い印刷濃度を有し、発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。

【0143】

また、特に好ましい本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクの別の態様は、

- (1) マイクロカプセル化顔料、
 - (2) ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、及び／又は炭素数4～10の1,2-アルキルジオールからなる群から選択される1種以上の化合物（浸透剤）、
 - (3) アセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤、
 - (4) グリセリン、
 - (5) 水、
- を少なくとも含む。

このようなインクジェット記録用インクは、特に、分散安定性及び吐出安定性に優れ、更に、長期にわたって、ノズルの目詰まりもなく、安定した印字が可能である。また、普通紙や再生紙及びコート紙等の記録媒体において、印字後の乾燥性が特に良好で、滲みがほとんどなく、高い印刷濃度を有した発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。

【0144】

一般に、顔料を分散させる場合には、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤が用いられるが、これらの分散剤は顔料粒子表面に単に吸着しているのみであるので、通常は、何ら

かの環境要因によって分散剤が顔料粒子表面から脱離しやすい傾向にある。これに対して、本発明の実施形態においては、前記したように、ポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜で親水性基を表面に有する顔料粒子の表面を完全に包含し、顔料粒子表面を取り巻いているポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜が非常に強固に顔料粒子表面に固着するために、顔料粒子表面から脱離しにくくなっているものと考えられる。

【0145】

更に詳しくは、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用いて、前記のアセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤と、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、又は1, 2-アルキルジオール等の浸透剤で浸透性を向上したインクでは、細いノズルを通して吐出される際に加わる強い剪断力によって分散剤が顔料表面から容易に脱離して分散性の劣化をもたらす、吐出が不安定となる傾向がある。

【0146】

これに対して、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料を用いたインクジェット記録用インクでは、こうした現象が全く認められず、安定に吐出される。また、ポリマー被膜で顔料粒子を包含しているために、良好な耐溶剤性が得られるので、上記の浸透剤による顔料粒子からの脱離の促進やポリマーの膨潤等が起こりにくくなり、長期にわたって優れた分散安定性を維持することができる。

【0147】

また、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用い、且つ浸透性を向上したインク組成物では、一般に、分散した当初から顔料表面には吸着されず、液中に溶解している分散剤によってインク組成物の粘度が高くなる、または分散後において時間を経過するにつれて顔料から分散剤が脱離し、この脱離した分散剤によってインク組成物の粘度が高くなる傾向にある。このため、顔料の含有量は制限されることが多い。したがって、特に普通紙や再生紙においては十分な印刷濃度を得ることができないために良好な発色性が得られないことも多い。これに対して、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料を用いたインク組成物では、前記したようにポリマー被膜が顔料粒子を包含しているため、顔料粒子からポリマーが脱離しにくいため、インク組成物の粘度増加が起こらない。したがって、インク組成物の低粘度化が容易であり、顔料粒子をより多く含有させることができるとの利点を有し、普通紙や再生紙上で十分な印刷濃度を得ることができる。

【0148】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記(2)の浸透剤としてのジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量はインク組成物の全重量に対して、好ましくは10重量%以下、より好ましくは0.5～5重量%である。ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを添加すると、浸透性の向上に顕著な効果を示し、印字品質の向上に役立つ。また、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及び／又はトリエチレングリコールモノブチルエーテルは、アセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させる。

【0149】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記(2)の浸透剤としての炭素数4～10の1, 2-アルキルジオールの添加量はインク組成物の全重量に対して、好ましくは15重量%以下である。炭素数が3以下の1, 2-アルキルジオールでは十分な浸透性が得られず、炭素数が15を超えると水に溶解しにくくなるので好ましくない。添加量が15重量%を超えると粘度増加の傾向が現れるので適当ではない。1, 2-アルキルジオールとしては、具体的には1, 2-ペンタンジオール又は1, 2-ヘキサンジオールを用いるのが好ましく、それらを単独で又は両者を一緒に用いることができる。1, 2-ペンタンジオールは、3～15重量%の範囲で添加するのが好ましい。3重量%未満では良

好な浸透性が得られない。1, 2-ヘキサンジオールは、0.5~10重量%の範囲で添加するのが好ましい。0.5重量%未満では良好な浸透性が得られない。

【0150】

また、特に、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、目詰まりが発生しにくい特性（目詰まり信頼性）の向上のために、固体湿潤剤をインクの全重量に対して0.5重量%~20重量%で含有するのが好ましい。

本明細書において、固体湿潤剤とは保水機能を有する常温（25℃）で固体の水溶性物質を言う。好ましい固体湿潤剤は、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオールである。糖の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖など）があげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビトール、キシリトールなどが挙げられる。ヒアルロン酸塩は、ヒアルロン酸ナトリウム1%水溶液（分子量350000）として市販されているものを使用することができる。これらの固体湿潤剤は単独あるいは2種以上を混合して使用する。特に好ましい固体湿潤剤は、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオールである。

【0151】

固体湿潤剤を使用することによって、その保水機能によって水分の蒸発を抑えることができるため、流路やノズル周辺でインクは粘度が上昇せず、皮膜も形成されにくい、目詰りが起こり難くなる。また、上記の固体湿潤剤は化学的に安定であるため、インク中で分解することもなく、長期にわたって性能を維持することができる。また、上記の固体湿潤剤を添加してもインクはノズルプレートを濡らさず、安定した吐出を得ることができる。特に、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオールを使用した場合に優れる。

【0152】

本発明においては、上記の固体湿潤剤の含有量は、単独で使用する場合には、インクジェット記録用インク組成物の全重量に対して0.5~20重量%が好ましく、より好ましくは3~10重量%であり、二種以上混合して使用する場合には、インクジェット記録用インクの全重量に対して、二種以上の総量が0.5~20重量%であるのが好ましく、より好ましくは3~10重量%である。二種以上混合して使用する場合の好ましい組み合わせは、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩のグループとトリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオールのグループとの組み合わせである。この組み合わせは、添加によるインクの粘度の上昇を抑えることが可能であることから好ましい。固体湿潤剤の含有量が3重量%未満では目詰まり性の改善に十分な効果が得られず、また20重量%を越えると粘度が上昇し安定な吐出が得られにくくなるという弊害が起こりやすい。

【0153】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記（3）のアセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量はインクの全重量に対して、好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0154】

以上、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを説明したが、着色剤として含有される本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、前述したように、形状が真球状であり、インクの流動性がニュートニアンとなりやすく、表面のアニオン性基が

水性溶媒側に向かって規則正しく密に配向しているものと考えられ、効果的な静電的な反発力が生じているものと考えられる。このことから、従来のマイクロカプセル化顔料と比較して吐出安定性にも優れ、より分散性（高分散性）および分散安定性に優れ、さらに、着色剤の含有濃度が向上したインクジェット記録用インクを作製することができる。

【0155】

さらに、本発明に係るインクジェット記録用インクは、マイクロカプセル化顔料を形成後の水性分散液において、マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーを構成する成分に由来する未反応物、特に（c）アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーの濃度が低減されている。このことにより、記録画像の印字濃度をさらに高くすることができ、記録媒体として普通紙を使用した場合には画像の滲みを抑制でき、光沢紙を使用した場合には画像の光沢性に優れたインクジェット記録用インクを得ることができる。

【0156】

インクジェット記録は、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを公知のインクジェットプリンタに搭載し、普通紙やインクジェット用記録媒体等の記録媒体に印刷することにより、好適に行われ、これにより、記録ヘッドからのインクの吐出安定性を優れたものにできるとともに、画像の堅牢性、耐擦性および発色性に優れ、画像の印字濃度が高く、画像が滲みにくい記録物を得ることができる。また、記録媒体として普通紙を使用しても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物が得られる。

【実施例】

【0157】

以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0158】

ここで、以下に示す“顔料粒子の表面における親水性基の導入量”は、以下の方法によって求めた。

「アニオン性基の導入量の定量」

（スルホン化剤によってアニオン性基を導入した場合）

スルホン化剤によって表面が処理された顔料粒子を酸素フラスコ燃焼法で処理し、0.3%過酸化水素水溶液に吸収させた後、イオンクロマトグラフ法（ダイオネクス社；2000i）で硫酸イオン（2価）を定量し、この値をスルホン酸基に換算し、顔料1g当たりのモル量（mmol/g）として示した。

（カルボキシル化剤によってアニオン性基を導入した場合）

手法としては、ツアイゼル法を用いる。ジアゾメタンを適当な溶剤に溶かし込み、これを滴下することで顔料粒子表面の活性水素を全てメチル基に交換する。こうして処理した顔料に、比重1.7のヨウ化水素酸を加え加熱して、メチル基をヨウ化メチルとして気化させる。このヨウ化メチルの気体を硝酸銀溶液でトラップしてヨウ化メチル銀として沈殿させる。このヨウ化銀の重量より元のメチル基の量、即ち活性水素の量を測定し、顔料1g当たりのモル量（mmol/g）として示した。すなわち、この顔料粒子表面の活性水素量は、カルボン酸基量に相当する。

【0159】

「アニオン性基を表面に有するシアン顔料粒子“P3”の作製」

フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）20部をキノリン500部と混合し、アイガーモーターミルM250型（アイガー・ジャパン社製）でビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で2時間分散し、分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら120℃に加熱し、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃に温度制御した。次いで、スルホン化ピリジン錯体20部を加えて8時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄した後、水中に注ぎ、濾過することで、親水性基（アニオン性基）を表面に有するシアン顔料粒子“P3”を得た。

得られたシアン顔料粒子“P3”のアニオン性基の導入量は、 0.04 mmol/g であった。

【0160】

「親水性基（アニオン性基）を表面に有するマゼンタ顔料粒子“P5”の作製」

前記「親水性基を表面に有するシアン顔料粒子“P3”の作製」において、「フタロシアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)20部」を「イソインドリノン顔料(C. I. ピグメントレッド122)20部」に変えた以外は、同様な処理方法により、アニオン性基を表面に有するマゼンタ顔料粒子“P5”を得た。

得られたマゼンタ顔料粒子“P5”のアニオン性基の導入量は、 0.06 mmol/g であった。

【0161】

マイクロカプセル化顔料分散液“MCP1”及び“MCP2”の製造

「マイクロカプセル化顔料分散液“MCP1”の製造」

アニオン性基を表面に有するシアン顔料粒子“P3”100gをイオン交換水500gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドを1.0g添加して混合した後、超音波を15分間照射した。次いで、アニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-5を7.0gと親水性モノマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を2.0gとイオン交換水50gを添加して混合し、再び超音波を30分間照射した。

これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を 80°C に昇温した後、イオン交換水20gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.3gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、 80°C で6時間重合した。重合終了後、 2 mol/l 水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径 $1 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料を含む分散液“MCP1”を得た。

【0162】

得られたマイクロカプセル化顔料分散液“MCP1”の一部を遠心分離機にて2000回転で30分間遠心分離操作を行った。この操作により得られた上澄み液を100倍に希釈して分光光度計で200~400nmの吸光度を測定し、予め求めておいたメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロンKH-5及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の特定波長における検量線を用いて、上澄み液中のメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロンKH-5及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の溶解量を算出し、未反応量を求めた。未反応物の濃度は、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドが10wt%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が10wt%、アクアロンKH-5が40wt%であった。

一方、得られたマイクロカプセル化顔料分散液“MCP1”を限外濾過装置でクロスフロー法による限外濾過を行った。限外濾過後の分散液の一部を上記と同様の方法で上澄み液中のメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロンKH-5及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の溶解量から未反応量を求めた。未反応物の濃度は、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクアロンKH-5合わせて10000ppm未満であった。

【0163】

「マイクロカプセル化顔料分散液“MCP2”の製造」

アニオン性基を表面に有するマゼンタ顔料粒子“P5”100gをイオン交換水500gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドを2.0g添加して混合した後、超音波を15分間照射した。次いで、ベンジルメタクリレート12g、ドデシルメタクリレート8g、アニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-10を4.0gと親水性モノマーとして2-アクリルア

ミド-2-メチルプロパンスルホン酸を2.0 gとイオン交換水50 gを添加して混合し、再び超音波を30分間照射した。

これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水20 gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.6 gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で6時間重合した。重合終了後、2 mol/l水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径1 μmのメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料を含む分散液“MCP2”を得た。

【0164】

得られたマイクロカプセル化顔料分散液“MCP2”の一部を遠心分離機にて20000回転で30分間遠心分離操作を行った。この操作により得られた上澄み液を100倍に希釈して分光光度計で200～400 nmの吸光度を測定し、予め求めておいたメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロンKH-5及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の特定波長における検量線を用いて、上澄み液中のメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロンKH-10及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の溶解量を算出し、未反応量を求めた。未反応物の濃度は、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドが10 wt %、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が10 wt %、アクアロンKH-10が40 wt %であった。

また、マイクロカプセル化顔料分散液“MCP2”の一部をn-ヘキサンと混合し、有機溶媒相を採取して分光光度計で200～400 nmの吸光度を測定し、予め求めておいたベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの特長波長における検量線を用いて、n-ヘキサン抽出液中のベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの溶解量を算出し、未反応量を求めた。未反応物の濃度は、ベンジルメタクリレートが10 wt %、ドデシルメタクリレートが10 wt %であった。

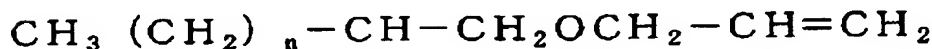
【0165】

一方、得られたマイクロカプセル化顔料分散液“MCP2”を限外濾過装置でクロソフロー法による限外濾過を行った。限外濾過後の分散液の一部を上記と同様の方法で上澄み液中のメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロンKH-10及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の溶解量から未反応量Aを求めた。また、限外濾過後の分散液の一部をn-ヘキサンと混合し、有機溶媒相を採取して分光光度計で200～400 nmの吸光度を測定し、予め求めておいたベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの特長波長における検量線を用いてn-ヘキサン抽出液中のベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの溶解量から未反応量Bを求めた。未反応量Aと未反応量Bの総量は10000 ppm未満であった。

【0166】

【化12】

(KH-10)



【0167】

マイクロカプセル化顔料分散液“MCP1”及び“MCP2”のアスペクト比及びZingg指数を測定した結果、アスペクト比は1.0、Zingg指数は1.0であり、真球に近い形状であった。なお、アスペクト比及びZingg指数は、水性分散液をイオン交換水で100倍に希釈し、乾燥させて、透過型電子顕微鏡(TEM)および走査型電子顕

微鏡（SEM）で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによって求めた。

【0168】

「インクジェット記録用インクの作製」

精製処理を行ったマイクロカプセル化顔料分散液“MCP1”及び“MCP2”を用いて、下記表1に示す組成に基づいて、実施例1、2のインクジェット記録用インクを調整した。また、比較例1、2として、精製処理を行う前のマイクロカプセル化顔料分散液“MCP1”及び“MCP2”を用いて、インクジェット記録用インクを調製した。

【0169】

【表1】

表1 インクジェット記録用インクの組成(添加量はいずれも重量%で示す。)

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
マイクロカプセル化顔料分散液	MCP1(精製あり)	8			
	MCP2(精製あり)		8		
	MCP1(精製なし)			8	
	MCP2(精製なし)				8
湿潤剤	グリセリン	12	13	12	13
浸透剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル		3		
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	4		4	
固体湿潤剤	トリメチロールプロパン	3	2	3	2
	1, 2, 8-ヘキサントリオール		1		1
極性溶媒	2-ピロリドン		1		1
界面活性剤	オルフィンE1010	1	1	1	1
pH調整剤	水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1
防腐剤	プロキセルXL-2	0.05	0.05	0.05	0.05
水	イオン交換水	残量	残量	残量	残量

【0170】

実施例1、2、及び比較例1、2のインクジェット記録用インク、並びに、これらのインクを用いて印刷した記録物の評価を、下記に示す方法で行った。

【0171】

評価1：光沢性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPX-V700C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、セイコーエプソン製PM写真用紙（光沢）に50mm×50mmの領域に100% dutyでベタ印刷し、目視によって光沢性を評価した。

A：非常に光沢がある。

B：光沢がある。

C：光沢がない。

【0172】

評価2：光沢性ムラ

実施例1、2を用いたインク1、2及び比較例1、2を用いた比較インク1、2をインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、PM写真用紙（セイコーエプソン株式会社製）に濃淡のある画像を印刷した。

A：濃淡画像間で、光沢差が全く認められない

B：濃淡インク画像間で、光沢差が感じられない

C：濃淡インク画像間で、光沢差が認められる。

【0173】

評価3：発色性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPX-V700C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、PM写真用紙（セイコーエプソン株式会社製）とXerox P紙（ゼロックス社製）のそれぞれにベタ印刷を行ない、ベタ印刷部分のC*値を測定した。発色性を以下の基準で評価した。

AA：85以上

A：80以上

B：70以上80未満

C：50以上70未満

D：50未満

【0174】

評価4：耐擦性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPX-V700C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、セイコーエプソン製 PM写真用紙（光沢）に10mm×10mmの領域に100% dutyでベタ印刷し、25℃の温度で1時間放置した後に、上記の印刷領域をゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2（商標）を用いて、500g荷重で速度10mm/秒で擦り、汚れの発生の有無を観察した。その結果を以下の基準で評価した。

AA：3回擦っても全く汚れが生じない。

A：2回擦っても全く汚れが生じない。

B：1回の擦りでは汚れが生じないが、2回目の擦りで汚れが発生する。

C：1回の擦りで汚れが発生する。

【0175】

評価5：耐水性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPX-V700C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、Xerox P紙（ゼロックス社製）にアルファベット24文字を印刷し、25℃の温度で1時間放置した後に、印字部分に1mlのイオン交換水を滴下し、20分後の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：全紙に変化が無い。

B：印字部分から僅かに色材が流れ出しているが、文字の認識は可能である。

C：印字部分から色材が流れ出して印字した文字の輪郭が不鮮明のため文字の認識が困難である。

【0176】

評価6：吐出安定性

実施例及び比較例の各インクについて、これをインクジェットプリンタPX-V700C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、セイコーエプソン（株）製スーパーファイン専用紙に、1mmの罫線を印刷して、ドット抜けやインク着弾位置ずれ等の印字の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

AA：印字枚数が2000枚以上印字してもドット抜けやインク着弾位置ずれがない。

A：印字枚数が1000枚以上印字してもドット抜けやインク着弾位置ずれがない。

B：印字枚数が1000枚以上10000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

C：印字枚数が100枚以上1000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

D：印字枚数が100枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

【0177】

評価7：目詰まり信頼性

前記評価6での行った印刷の後、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な印字試験を行った。その時の“インクの吐出状況”を目視で観察した。そして、以下に示す基準で評価した。

A: 印字信号をプリンタに送信すると同時に、クリーニング動作なしで正常な印字を開始する。

B: クリーニング動作 3 回以内で、正常な印字を行う。

C: クリーニング動作 6 回以内で、正常な印字を行う。

D: クリーニング動作を 7 回以上繰り返しても、正常な印字が行えない。

【0178】

【表 2】

表 2

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
評価 1	A	A	C	C
評価 2	A	A	C	C
評価 3	AA	AA	A	A
評価 4	B	AA	B	AA
評価 5	A	A	A	A
評価 6	AA	AA	A	A
評価 7	A	A	A	A

【0179】

表 2 に示すように、光沢性及び光沢ムラにおいて、精製処理を行わなかった比較例 1 と 2 では劣っていたのに対し、精製処理を行った実施例 1 と 2 では優れていたことがわかる。また、実施例 1 と 2 は、発色性及び吐出安定性の点においても特に優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0180】

【図 1】 顔料粒子が、水性溶媒に分散するとともにアニオン性重合性界面活性剤と共存している状態を示す模式図である。

【図 2】 図 1 に示す分散状態において、アニオン性重合性界面活性剤が重合された状態を示す模式図である。

【図 3】 アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、水性溶媒に分散するとともに、カチオン性重合性界面活性剤とアニオン性重合性界面活性剤と共存している状態を示す模式図である。

【図 4】 図 3 に示す分散状態においてカチオン性重合性界面活性剤とアニオン性重合性界面活性剤とが重合された状態を示す模式図である。

【図 5】 アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、水性溶媒に分散するとともに、カチオン性重合性界面活性剤とアニオン性重合性界面活性剤と共存している状態を示す模式図である。

【図 6】 図 5 に示す分散状態においてカチオン性重合性界面活性剤とアニオン性重合性界面活性剤とが重合された状態を示す模式図である。

【符号の説明】

【0181】

- 1, 21 顔料粒子
- 2 カチオン性重合性界面活性剤
- 3, 22 アニオン性重合性界面活性剤
- 10 親水性基
- 11 カチオン性基
- 12, 12', 32 疎水性基

13, 13', 33 重合性基

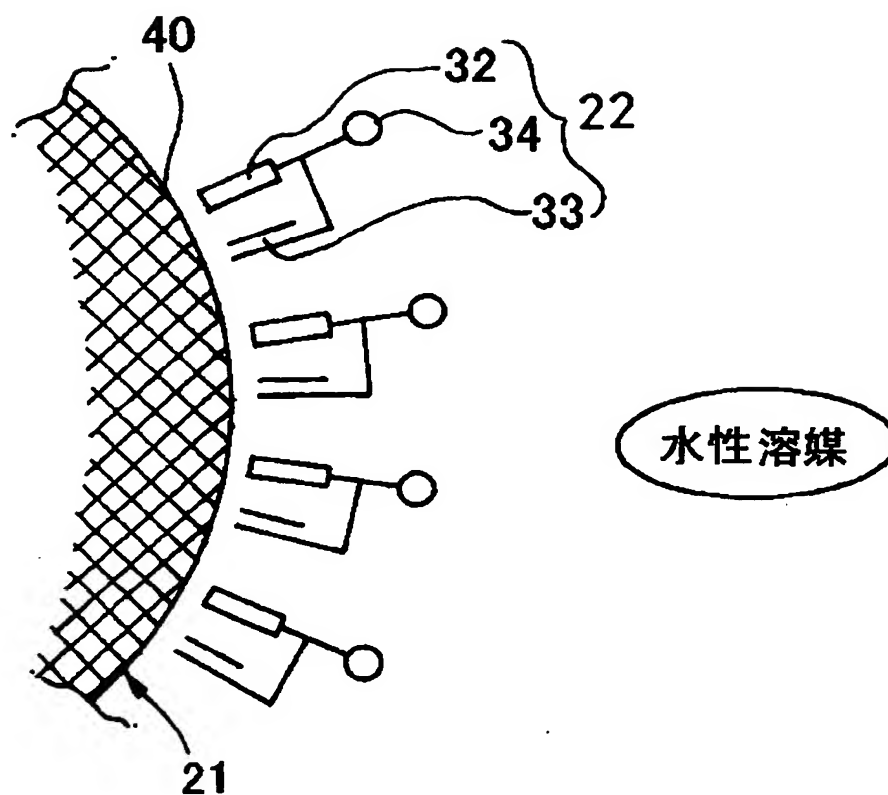
14, 14', 34 アニオン性基

60, 60', 41 ポリマー層 (ポリマー)

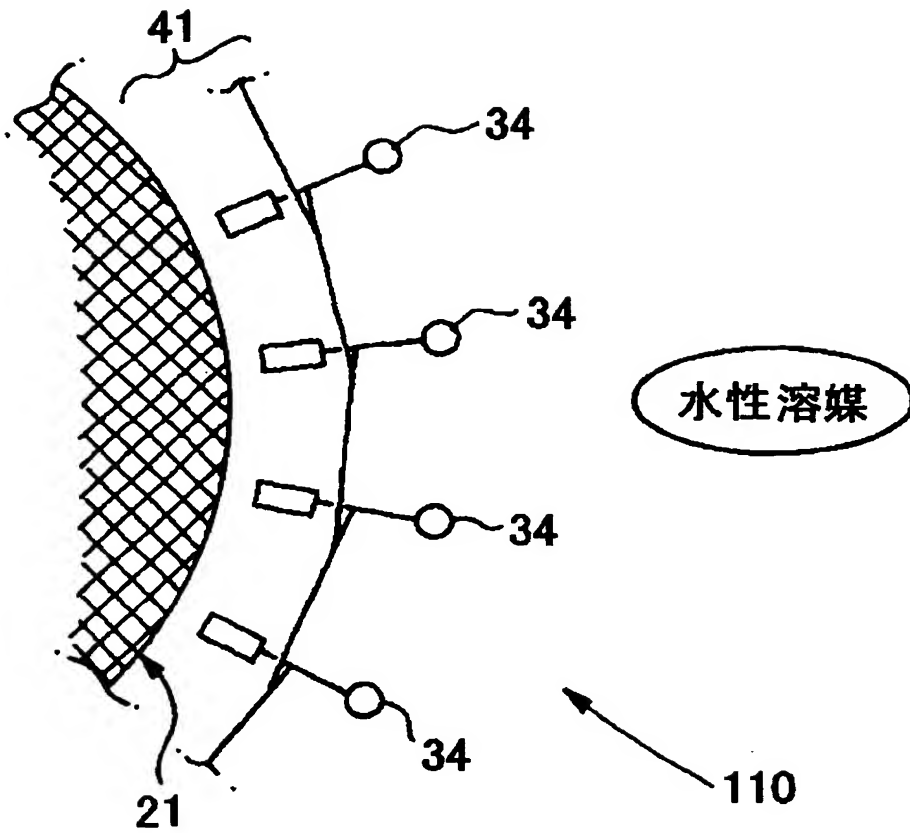
100, 100', 110 マイクロカプセル化顔料

【書類名】 図面

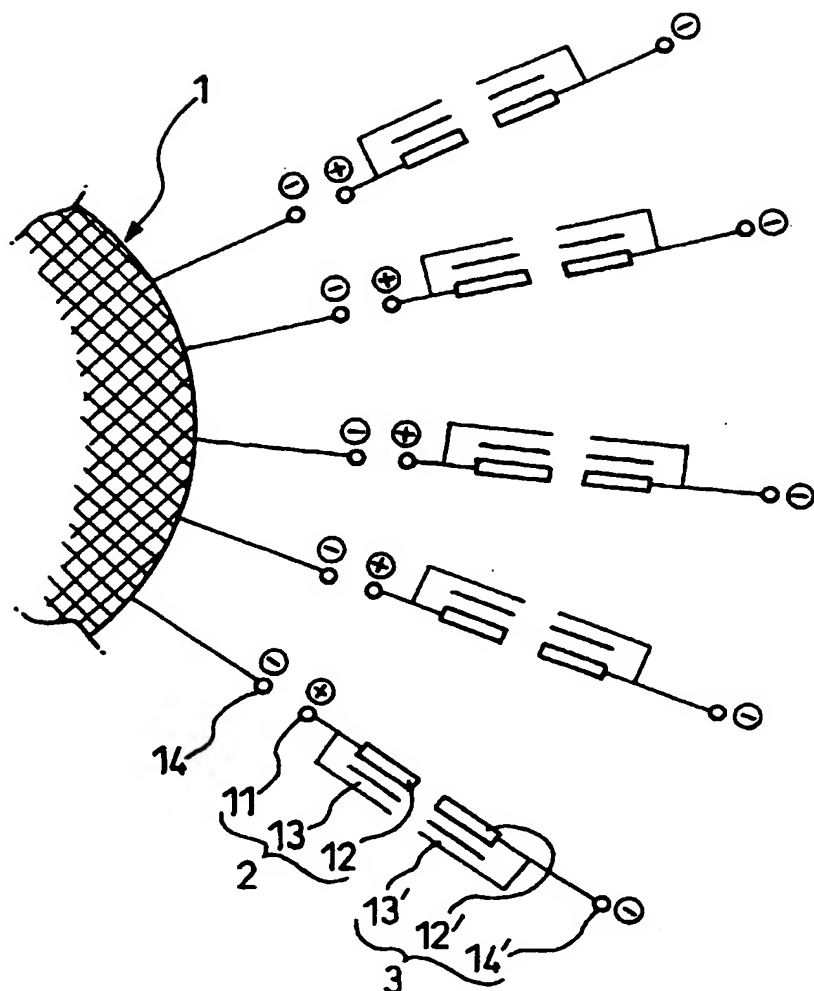
【図 1】



【図 2】

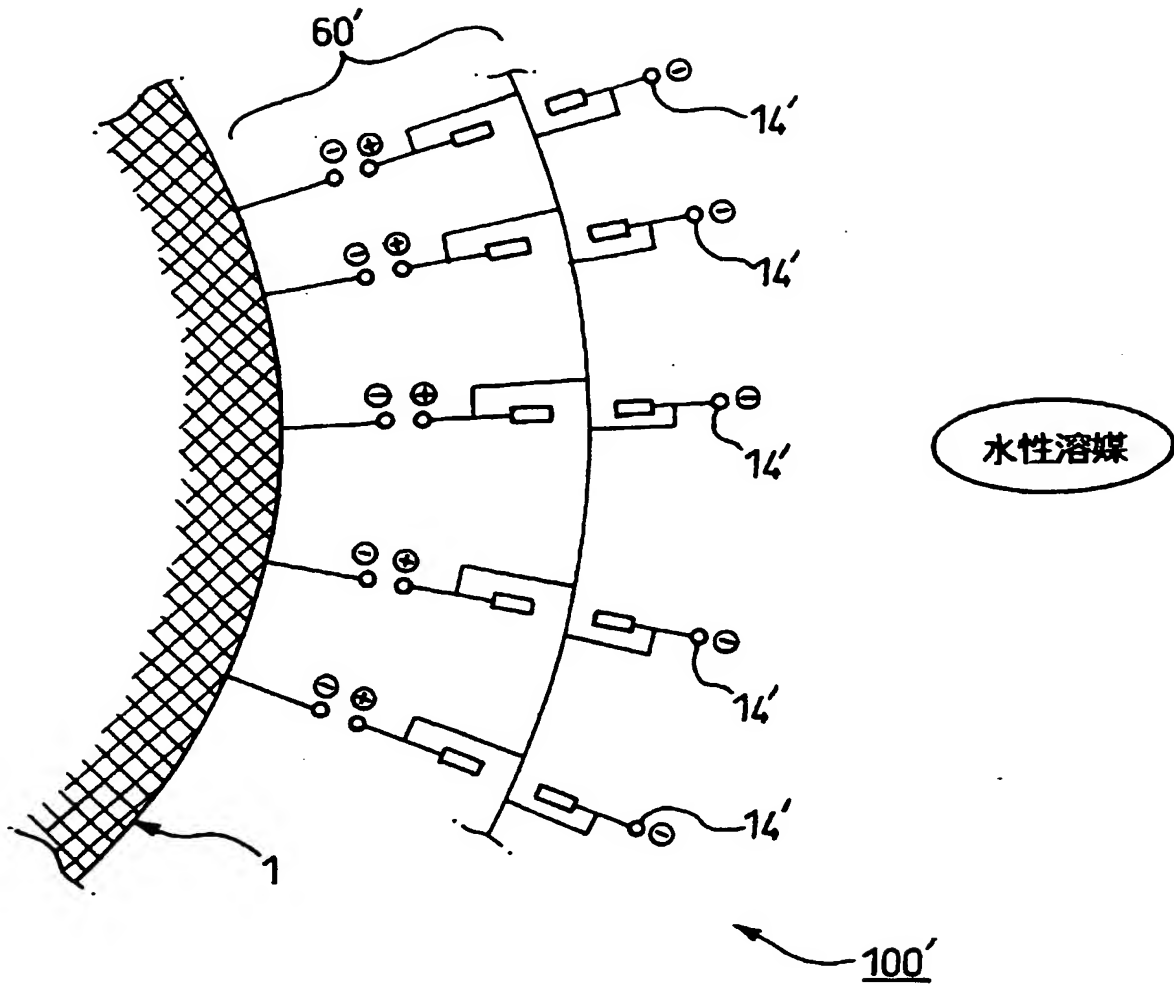


【図 3】

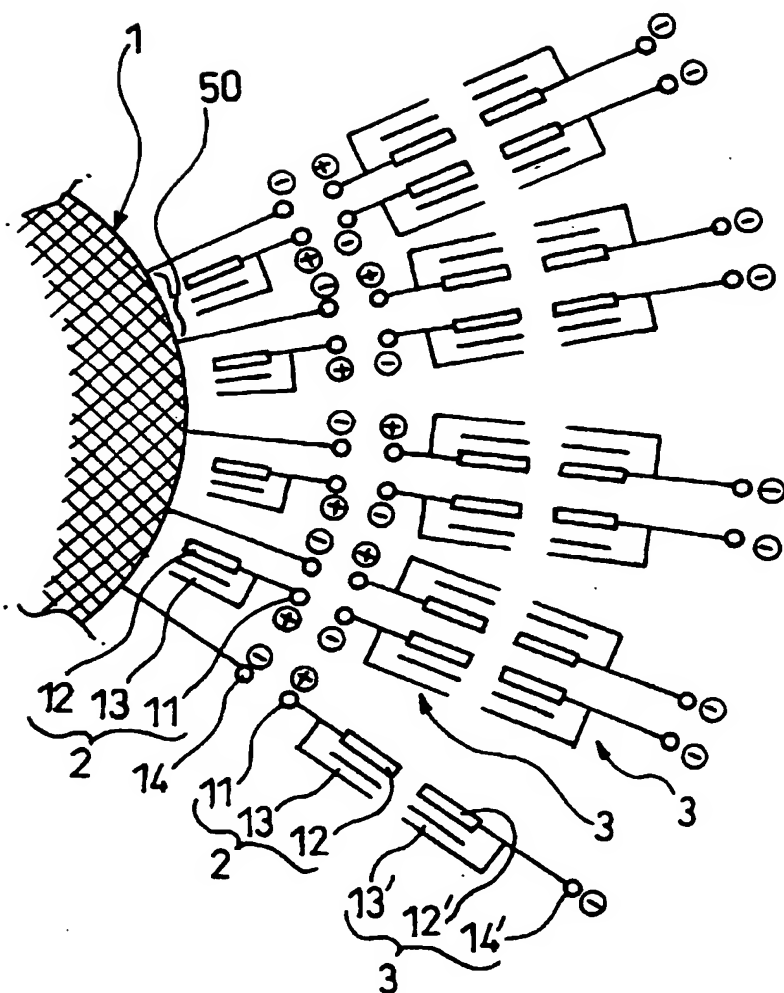


水性溶媒

【図 4】

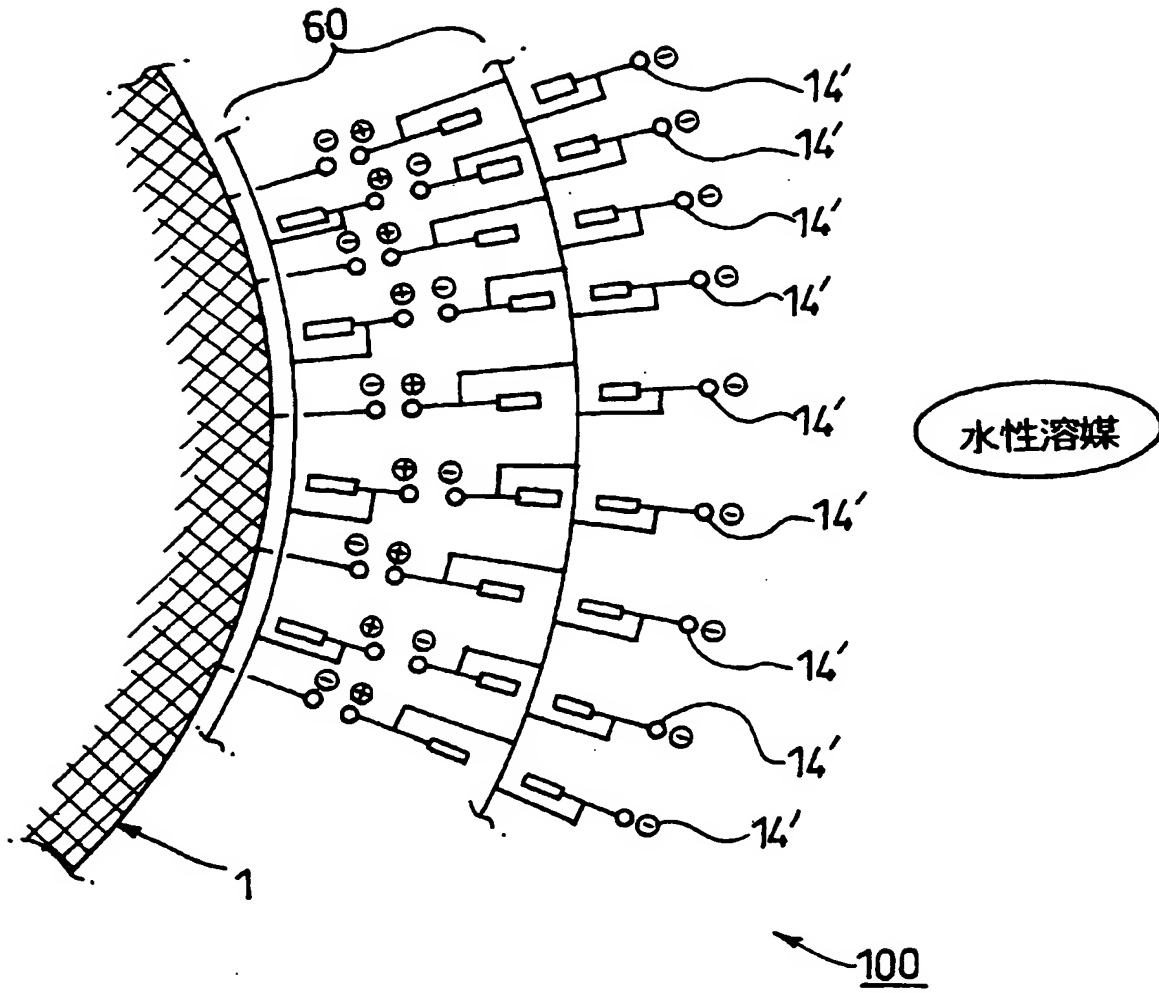


【図 5】



水性溶媒

【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 得られる記録画像の印字濃度が高く、特に、記録媒体として普通紙を用いた場合には画像の滲みが出にくく、光沢紙を用いた場合には、光沢性に優れたインクジェット記録用インクを提供すること。

【解決手段】 顔料粒子が分散された水性分散液中に、(c) アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーを添加して、重合反応することにより形成したマイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を含有し、該マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を精製処理してなるインクジェット記録用インクであって、該精製処理後の未反応の(c)の濃度が、水性分散液中の水性成分に対して、5 0 0 0 0 p p m以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 0 7 8 5 2
受付番号	5 0 3 0 1 4 4 0 5 8 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 9 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 8月29日

特願 2 0 0 3 - 3 0 7 8 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
氏 名	セイコーエプソン株式会社